

**SYSTEMANALYSE BEI CHEMISCHEN REAKTOREN  
DURCHGEFÜHRT AM BEISPIEL EINER  
ZWEIPHASENAUFSTROMKOLONNE**

von

**Werner Böxkes**

**Erlangen 1973**



# **SYSTEMANALYSE BEI CHEMISCHEN REAKTOREN DURCHGEFÜHRT AM BEISPIEL EINER ZWEIPHASENAUFSTROMKOLONNE**

Der Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
zur Erlangung des Grades  
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt

von

**Werner Böxkes**

Erlangen 1973

Als Dissertation genehmigt von der  
Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung: 16.2.1973

Tag der Promotion: 22.5.1973

Dekan: Prof. Dr. G. Meinardus

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hofmann

Prof. Dr. O. Molerus

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 1. Inhalt                | 1   |
| 2. Einleitung            | 2   |
| 3. Hauptteil             | 3   |
| 4. Schluss               | 4   |
| 5. Literaturverzeichnis  | 5   |
| 6. Anhang                | 6   |
| 7. Zusammenfassung       | 7   |
| 8. Bibliographie         | 8   |
| 9. Glossar               | 9   |
| 10. Index                | 10  |
| 11. Literaturverzeichnis | 11  |
| 12. Anhang               | 12  |
| 13. Zusammenfassung      | 13  |
| 14. Bibliographie        | 14  |
| 15. Glossar              | 15  |
| 16. Index                | 16  |
| 17. Literaturverzeichnis | 17  |
| 18. Anhang               | 18  |
| 19. Zusammenfassung      | 19  |
| 20. Bibliographie        | 20  |
| 21. Glossar              | 21  |
| 22. Index                | 22  |
| 23. Literaturverzeichnis | 23  |
| 24. Anhang               | 24  |
| 25. Zusammenfassung      | 25  |
| 26. Bibliographie        | 26  |
| 27. Glossar              | 27  |
| 28. Index                | 28  |
| 29. Literaturverzeichnis | 29  |
| 30. Anhang               | 30  |
| 31. Zusammenfassung      | 31  |
| 32. Bibliographie        | 32  |
| 33. Glossar              | 33  |
| 34. Index                | 34  |
| 35. Literaturverzeichnis | 35  |
| 36. Anhang               | 36  |
| 37. Zusammenfassung      | 37  |
| 38. Bibliographie        | 38  |
| 39. Glossar              | 39  |
| 40. Index                | 40  |
| 41. Literaturverzeichnis | 41  |
| 42. Anhang               | 42  |
| 43. Zusammenfassung      | 43  |
| 44. Bibliographie        | 44  |
| 45. Glossar              | 45  |
| 46. Index                | 46  |
| 47. Literaturverzeichnis | 47  |
| 48. Anhang               | 48  |
| 49. Zusammenfassung      | 49  |
| 50. Bibliographie        | 50  |
| 51. Glossar              | 51  |
| 52. Index                | 52  |
| 53. Literaturverzeichnis | 53  |
| 54. Anhang               | 54  |
| 55. Zusammenfassung      | 55  |
| 56. Bibliographie        | 56  |
| 57. Glossar              | 57  |
| 58. Index                | 58  |
| 59. Literaturverzeichnis | 59  |
| 60. Anhang               | 60  |
| 61. Zusammenfassung      | 61  |
| 62. Bibliographie        | 62  |
| 63. Glossar              | 63  |
| 64. Index                | 64  |
| 65. Literaturverzeichnis | 65  |
| 66. Anhang               | 66  |
| 67. Zusammenfassung      | 67  |
| 68. Bibliographie        | 68  |
| 69. Glossar              | 69  |
| 70. Index                | 70  |
| 71. Literaturverzeichnis | 71  |
| 72. Anhang               | 72  |
| 73. Zusammenfassung      | 73  |
| 74. Bibliographie        | 74  |
| 75. Glossar              | 75  |
| 76. Index                | 76  |
| 77. Literaturverzeichnis | 77  |
| 78. Anhang               | 78  |
| 79. Zusammenfassung      | 79  |
| 80. Bibliographie        | 80  |
| 81. Glossar              | 81  |
| 82. Index                | 82  |
| 83. Literaturverzeichnis | 83  |
| 84. Anhang               | 84  |
| 85. Zusammenfassung      | 85  |
| 86. Bibliographie        | 86  |
| 87. Glossar              | 87  |
| 88. Index                | 88  |
| 89. Literaturverzeichnis | 89  |
| 90. Anhang               | 90  |
| 91. Zusammenfassung      | 91  |
| 92. Bibliographie        | 92  |
| 93. Glossar              | 93  |
| 94. Index                | 94  |
| 95. Literaturverzeichnis | 95  |
| 96. Anhang               | 96  |
| 97. Zusammenfassung      | 97  |
| 98. Bibliographie        | 98  |
| 99. Glossar              | 99  |
| 100. Index               | 100 |

In Dankbarkeit meinen Eltern gewidmet

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 1. Einleitung             | 1   |
| 2. Hauptteil              | 2   |
| 3. Schluss                | 3   |
| 4. Literaturverzeichnis   | 4   |
| 5. Anhang                 | 5   |
| 6. Zusammenfassung        | 6   |
| 7. Bibliographie          | 7   |
| 8. Glossar                | 8   |
| 9. Index                  | 9   |
| 10. Literaturverzeichnis  | 10  |
| 11. Anhang                | 11  |
| 12. Zusammenfassung       | 12  |
| 13. Bibliographie         | 13  |
| 14. Glossar               | 14  |
| 15. Index                 | 15  |
| 16. Literaturverzeichnis  | 16  |
| 17. Anhang                | 17  |
| 18. Zusammenfassung       | 18  |
| 19. Bibliographie         | 19  |
| 20. Glossar               | 20  |
| 21. Index                 | 21  |
| 22. Literaturverzeichnis  | 22  |
| 23. Anhang                | 23  |
| 24. Zusammenfassung       | 24  |
| 25. Bibliographie         | 25  |
| 26. Glossar               | 26  |
| 27. Index                 | 27  |
| 28. Literaturverzeichnis  | 28  |
| 29. Anhang                | 29  |
| 30. Zusammenfassung       | 30  |
| 31. Bibliographie         | 31  |
| 32. Glossar               | 32  |
| 33. Index                 | 33  |
| 34. Literaturverzeichnis  | 34  |
| 35. Anhang                | 35  |
| 36. Zusammenfassung       | 36  |
| 37. Bibliographie         | 37  |
| 38. Glossar               | 38  |
| 39. Index                 | 39  |
| 40. Literaturverzeichnis  | 40  |
| 41. Anhang                | 41  |
| 42. Zusammenfassung       | 42  |
| 43. Bibliographie         | 43  |
| 44. Glossar               | 44  |
| 45. Index                 | 45  |
| 46. Literaturverzeichnis  | 46  |
| 47. Anhang                | 47  |
| 48. Zusammenfassung       | 48  |
| 49. Bibliographie         | 49  |
| 50. Glossar               | 50  |
| 51. Index                 | 51  |
| 52. Literaturverzeichnis  | 52  |
| 53. Anhang                | 53  |
| 54. Zusammenfassung       | 54  |
| 55. Bibliographie         | 55  |
| 56. Glossar               | 56  |
| 57. Index                 | 57  |
| 58. Literaturverzeichnis  | 58  |
| 59. Anhang                | 59  |
| 60. Zusammenfassung       | 60  |
| 61. Bibliographie         | 61  |
| 62. Glossar               | 62  |
| 63. Index                 | 63  |
| 64. Literaturverzeichnis  | 64  |
| 65. Anhang                | 65  |
| 66. Zusammenfassung       | 66  |
| 67. Bibliographie         | 67  |
| 68. Glossar               | 68  |
| 69. Index                 | 69  |
| 70. Literaturverzeichnis  | 70  |
| 71. Anhang                | 71  |
| 72. Zusammenfassung       | 72  |
| 73. Bibliographie         | 73  |
| 74. Glossar               | 74  |
| 75. Index                 | 75  |
| 76. Literaturverzeichnis  | 76  |
| 77. Anhang                | 77  |
| 78. Zusammenfassung       | 78  |
| 79. Bibliographie         | 79  |
| 80. Glossar               | 80  |
| 81. Index                 | 81  |
| 82. Literaturverzeichnis  | 82  |
| 83. Anhang                | 83  |
| 84. Zusammenfassung       | 84  |
| 85. Bibliographie         | 85  |
| 86. Glossar               | 86  |
| 87. Index                 | 87  |
| 88. Literaturverzeichnis  | 88  |
| 89. Anhang                | 89  |
| 90. Zusammenfassung       | 90  |
| 91. Bibliographie         | 91  |
| 92. Glossar               | 92  |
| 93. Index                 | 93  |
| 94. Literaturverzeichnis  | 94  |
| 95. Anhang                | 95  |
| 96. Zusammenfassung       | 96  |
| 97. Bibliographie         | 97  |
| 98. Glossar               | 98  |
| 99. Index                 | 99  |
| 100. Literaturverzeichnis | 100 |



# Inhalt

|                                                                                                        | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I. Einleitung                                                                                          | 1     |
| II. Verweilzeit und Axialdispersion in Zweiphasenaufstromkolonnen                                      | 4     |
| 1. Experimentelle Befragungstechniken zur Bestimmung systemspezifischer Parameter in Modellgleichungen | 6     |
| 2. Bestimmung von Systemparametern aus einer Impulsantwort                                             | 8     |
| 2.1 Anpassung im Zeitbereich                                                                           | 9     |
| 2.1.1 Anpassung der Ausgangssignale $y(t)$                                                             | 9     |
| 2.1.2 Anpassung der Momente                                                                            | 10    |
| 2.2 Anpassung im Laplace-Raum                                                                          | 12    |
| 2.2.1 Anpassung der Übertragungsfunktion                                                               | 12    |
| 2.2.2 Anpassung modifizierter Momente                                                                  | 13    |
| 2.3 Anpassung im Frequenzraum                                                                          | 16    |
| 2.3.1 Anpassung der Spektralfunktion                                                                   | 17    |
| 2.3.2 Anpassung über die Parsevalsche Beziehung                                                        | 19    |
| 2.4 Zusammenfassung                                                                                    | 21    |
| 3. Experimentelle Voraussetzungen und mathematisch-numerische Grundlagen der Impulsmethode             | 23    |
| 3.1 Experimentelle Kriterien für die Eingangssignale                                                   | 23    |
| 3.2 Numerische Beschreibung der experimentellen Impulsfunktionen                                       | 24    |

#### 4. Versuchsdurchführung und Auswertung 31

- 4.1 Versuchsanlage zur Bestimmung der Axialdispersion 31
- 4.2 Auswertung der Verweilzeitverteilungskurven nach dem Parsevalschen Theorem 36
- 4.3 Verweilzeit und Dispersion der Flüssigphase 40
- 4.4 Verweilzeit und Dispersion der Gasphase 59
- 4.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse 71

### III. Stoffaustausch ohne und mit Reaktion in Zweiphasenaufstromkolonnen 76

- 1. Dispersionsmodell mit Stoffaustausch ohne Reaktion 76
- 2. Einfluß der Dispersion auf den Umsatz in Zweiphasenreaktoren 79
- 3. Materialbilanzen für stationäre physikalische Absorption 82
  - 3.1 Die dimensionslosen Stoffaustauschkoeffizienten  $N_F$  und  $N_G$  83
    - 3.1.1 Der Filmkoeffizient  $k_F$  83
    - 3.1.2 Die spezifische Austauschfläche  $a$  90
  - 3.2 Das System  $\text{CO}_2$ -Luft-Wasser in Zweiphasenaufstromkolonnen 94
    - 3.2.1 Versuchsaufbau der  $\text{CO}_2$ -Absorptionskolonne und Messung stationärer Konzentrationsverläufe 95
    - 3.2.2 Der Verteilungskoeffizient  $He$  98
    - 3.2.3 Versuchsauswertung der stationären physikalischen  $\text{CO}_2$ -Absorption 102
- 4. Theoretische Grundlagen des Stofftransportes mit chemischer Reaktion 104
  - 4.1 Das System Natriumsulfit/Wasser-Sauerstoff 107
  - 4.2 Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter der Sulfitoxidation im Fallfilmreaktor 110

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3 Versuche zur experimentellen Ermittlung der spezifischen Austauschfläche und deren Auswertung                         | 114 |
| 4.4 Versuche zur experimentellen Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten über die Sulfitoxidation und deren Auswertung | 122 |
| 5. Dynamische Untersuchungen zur Bestimmung der Stoffaustauschkoeffizienten                                               | 124 |
| 5.1 Theoretische Grundlagen der Impulsmarkierung mit löslichen Gasen                                                      | 125 |
| 5.2 Versuchsdurchführung und -auswertung der dynamischen Messungen mit $\text{CO}_2$ -Impulsen                            | 128 |
| 6. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse                                                                          | 129 |
| IV. Zusammenfassung und Ausblick                                                                                          | 137 |
| V. Anhang                                                                                                                 | 142 |
| A.1 Bilanzgleichungen der stationären Absorption                                                                          | 142 |
| A.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von $\text{CO}_2$ in Wasser                                                    | 146 |
| A.3 Mathematische Grundlagen zur Berechnung der spezifischen Austauschfläche und des Stoffaustauschkoeffizienten          | 149 |
| A.4 Bilanzgleichungen und Lösungsmethode für instationäre Absorption                                                      | 153 |
| Symbolverzeichnis                                                                                                         | 157 |
| Literaturverzeichnis                                                                                                      | 161 |



## I. Einleitung

Zur Realisierung von Gas-Flüssigkeits-Reaktoren, deren Effektivität entscheidend von der Größe der Stoffaustauschfläche geprägt wird, verwendet man in der Chemie-Industrie häufig Rohrreaktoren oder mechanisch gerührte Kessel. Während im Rührkessel Form und Geschwindigkeit des Rührers die Stoffaustauschfläche und Durchmischung beeinflussen, versucht man im Rohrreaktor ausser durch Einbauten oder Einbringen von Füllkörpern die Austauschfläche dadurch zu erhöhen, daß man verschiedene Betriebsweisen wie Gegen- oder Gleichstrom der Medien wählt. Innerhalb dieser Reaktorgruppe ermöglicht die Zweiphasenaufstromkolonne, das ist eine Füllkörpersäule, die von unten nach oben von Gas und Flüssigkeit durchströmt wird, eine Komponente mit oder ohne nachfolgender Reaktion auszutauschen. Dieser Reaktortyp kommt in seinen Eigenschaften der Blasensäule sehr nahe, die in der Regel bei ruhender Flüssigkeit und ohne Einbauten betrieben wird.

Die mathematische Beschreibung des Zweiphasenaufstromreaktors erfolgt durch die Aufstellung von Massen-, Impuls- und Energiebilanzen. Die mathematischen Ausdrücke für die einzelnen Terme dieser Bilanzen werden aus Modellvorstellungen entwickelt über die jeweils wirksamen Mechanismen; sie enthalten experimentell zu ermittelnde systemspezifische Parameter, die so bestimmt werden sollen, daß die Bilanzgleichungen die Vorgänge im Reaktor mit genügender Genauigkeit wiedergeben.

Die experimentellen Untersuchungen und insbesondere die Versuchsauswertungen werden wesentlich vereinfacht, wenn sich die Bilanzen durch geeignete experimentelle Maßnahmen entkoppeln lassen und man in der Lage ist, die Einzelmechanismen zu studieren. So reduzieren sich bei isothermen und isobaren Versuchsbedingungen die Bilanzbeziehungen auf die mit Hilfe des Dispersionsmodells [6] aufgestellten Materialbilanzen. Schließt man darüber hinaus auch Stoffaustausch aus, so werden auch die Materialbilanzen getrennt und die beiden Phasen können jede für sich auf ihr Strömungsverhalten untersucht werden. Die gegen-

seitige Beeinflussung von Gas und Flüssigkeit wird sich dann in den hydrodynamischen Parametern der jeweilig betrachteten Phase widerspiegeln.

Unter diesem Gesichtspunkt sind in den vergangenen Jahren eine Reihe von Untersuchungen an Zweiphasenaufstromkolonnen sowohl am Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt als auch am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt worden [1-5]. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten bestand in der Aufklärung des hydrodynamischen Verhaltens und der Korrelation der für die Strömungsgeschwindigkeit und die Axialvermischung der flüssigen Phase als signifikant erkannten Einflußgrößen [1, 5].

Die Zusammenfassung der experimentellen Befunde in halbempirischen Korrelations- bzw. Kenngrößengleichungen läßt als Ergebnis eine Vorausberechnung des Gesamtgasvolumenanteils  $\epsilon_G$  und damit der effektiven Strömungsgeschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase und des axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{aF}$  für den Gültigkeitsbereich der Untersuchungen zu [5]. Da in dieser Arbeit mit einer Kolonne anderer Dimension und in einem grösseren Variablenbereich gearbeitet wurde, mußten die Kenngrößengleichungen auf ihre Extrapolierbarkeit geprüft werden (Kap. II.4.3). Weil zur Berechnung des Umsatz- bzw. Austauschgrades in Zweiphasenkolonnen auch die Dispersionsvorgänge der Gasphase bekannt sein müssen, wurde in dieser Arbeit das Verhalten der verteilten Phase untersucht. Dabei zeigte sich, daß zur experimentellen Systembefragung mit einem Tracer der nichtideale Impuls eine geeignete Indikatormodulation darstellt. Wegen des ungünstigen Verhältnisses von Impulsdauer zu Verweilzeit versagte hier aber im Gegensatz zur flüssigen Phase eine Berechnung der Parameter des Dispersionsmodells für die Gasphase nach der sogenannten Momentenmethode [7] gänzlich. Deshalb wurde aus den in Kap. II diskutierten Auswerttechniken die Anpassung der experimentellen und theoretischen Beträge der Frequenzgänge des komplexen Übertragungssystems nach dem Parsevalschen Theorem [8] als bessere Methode ausgewählt. Tritt Stoffaustausch zwischen den durchgesetzten Phasen auf, dann wirken neben Strömungsgeschwindigkeit und Dispersion Stoffaustauschkoeffizienten und

-austauschflächen auf die Absorptionsgeschwindigkeit ein. In dieser Arbeit wird der volumetrische Stoffaustauschkoeffizient  $k \cdot a$  als ein von Dispersionsvorgängen unabhängiger Parameter verstanden und im Gegensatz zur H.T.U.-Methode, die auf dem Pfropfenströmungsmodell basiert, so das nichtideale Verhalten von Reaktoren berücksichtigt. Während der Stoffaustauschkoeffizient  $k$  eine mikrokinetische Größe ist, wird die effektive Austauschfläche dagegen ähnlich wie der Dispersionskoeffizient durch die hydrodynamischen Eigenschaften des Reaktors bestimmt.

Interpretiert man reine Stoffaustauschvorgänge zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit auf der Grundlage des Film- und Penetrationsmodells, dann sind Austauschfläche und -koeffizient nicht getrennt, sondern nur als Produkt  $k \cdot a$  experimentell zu erfassen.

Zahlenwerte für dieses Produkt erhält man, indem man erstens stationär gemessene Konzentrationsverläufe an die nach dem Modell berechnete anpaßt (Kap. III.3), zweitens, indem man ähnlich wie bei der Bestimmung der Dispersionskoeffizienten dynamische Experimente durchführt, bei denen Stoffaustausch erfolgt (Kap. III.5) oder aber drittens, indem man eine relativ langsame chemische Reaktion ( $H_a < 0,3$ ) einsetzt (Kap. III.4.4). Als Modellsystem wurde für die beiden ersten Methoden die Absorption von Kohlendioxid in Wasser verwendet. Der Absorptionsvorgang konnte hier in der Flüssigkeit durch die Änderung des  $p_H$ -Wertes [75] und in der Gasphase mit Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen verfolgt werden. Für die letztere Methode ist die Natriumsulfitoxidation sehr geeignet (Kap. III.4.1).

Bei der rein physikalischen Absorption beeinflussen die hydrodynamischen Verhältnisse beider Phasen die Geschwindigkeit des Stoffüberganges. Reagiert aber das absorbierte Gas in der Flüssigkeit und ist die Reaktion schnell genug ( $H_a > 3$ ), so wird die Absorptionsgeschwindigkeit von den Verhältnissen der Flüssigphase unabhängig. Unter dieser Voraussetzung und bei bekannter Kinetik der Reaktion ist es möglich, allein über die Materialbilanz der Gasphase mit gegebener Rückvermischung und Strömungsgeschwindigkeit die effektive Austauschfläche zu ermitteln. Als Modellreaktion wurde auch hier die Oxidation von Natriumsulfit

zu Natriumsulfat mit Sauerstoff in wässriger Lösung eingesetzt. Durch Zugabe von Kobalt-Ionen als Katalysatoren kann diese Reaktion in den gewünschten Geschwindigkeitsbereich gebracht werden (Kap. III.4.3).

## II. Verweilzeit und Axialdispersion in Zweiphasenaufstromkolonnen

Das Aufstellen von Bilanzen für Masse, Energie und Impuls in der allgemeinen Form

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Änderung der Dichte } \rho_M \\ \text{(Menge/Volumen) von} \\ \text{Masse, Energie oder Im-} \\ \text{puls pro Zeiteinheit } \partial t \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Zunahme von } \rho_M \text{ durch} \\ \text{Ströme } j \text{ (Konvektion,} \\ \text{Diffusion) und Quellen} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Abnahme von } \rho_M \text{ durch} \\ \text{Ströme } j \text{ und } \rho_M \text{ Senken} \end{array} \right] \quad (\text{II.1})$$

ist der wichtigste Grundsatz in der chemischen Reaktionstechnik. Von hier aus führen Interpretationen der beobachtbaren Phänomene zur Formulierung von Modellgleichungen, die entweder physikalisch begründbar oder rein mathematisch-empirischer Natur sein können.

So wurde auf der Grundlage empirischer Gesetze wie das Fouriersche Wärmeleitgesetz oder das Ficksche Gesetz zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen das Dispersionsmodell entwickelt [6, 9-11], das sowohl für kontinuierliche als auch für verteilte Phasen in ähnlichen Systemen wie Blasensäulen [12, 13, 14, 67, 69] und Gegenstromkolonnen [15, 16, 57] mit Erfolg angewendet werden konnte. Aus der allgemeinen Kontinuitätsgleichung folgt danach für eine Konzentrationsänderung ohne Reaktion und Stoffaustausch:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \bar{u}_z \frac{\partial c}{\partial z} \quad (\text{II.2})$$

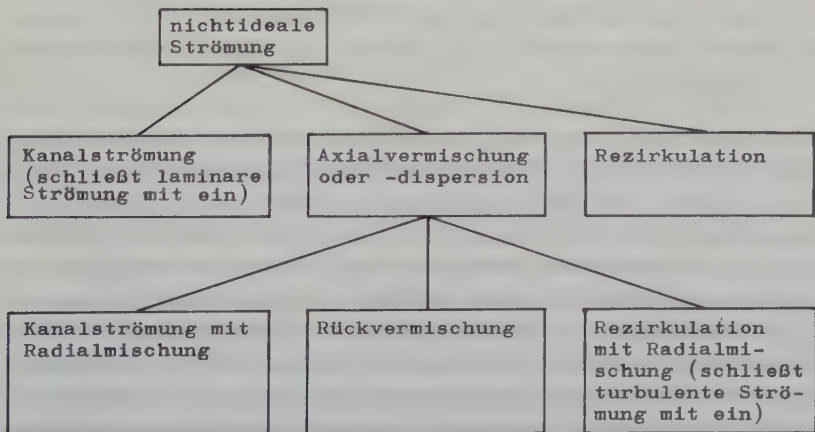
In dieser Gleichung werden alle Einflüsse, die nicht durch die effektive Strömungsgeschwindigkeit  $u_z$  in axialer Richtung erklärt werden, im sogenannten axialen Dispersionskoeffizienten  $D_a^{+)}$  zusammengefaßt. Außerdem wird im allgemeinen vorausgesetzt, daß die Parameter  $u_z$  und  $D_a$  im gesamten System konstant und zeitinvariant sind. Schreibt man die Gleichung (II.2) in eine dimensionslose Form um, so erhält man für die Flüssig- bzw. Gasphase:

$$\tau_F \frac{\partial c_F}{\partial t} = \frac{1}{Bo_F} \cdot \frac{\partial^2 c_F}{\partial z^2} - \frac{\partial c_F}{\partial z} \quad (II.3)$$

$$\tau_G \frac{\partial c_G}{\partial t} = \frac{1}{Bo_G} \cdot \frac{\partial^2 c_G}{\partial z^2} - \frac{\partial c_G}{\partial z} \quad (II.4)$$

mit den Modellparametern  $\tau$  für die mittlere Verweilzeit und  $Bo$  für die Dispersion.

+ ) Was unter Axialvermischung oder -dispersion zu verstehen ist, soll in dem folgenden Unterteilungsschema verdeutlicht werden [145, 146]:



Diese Gleichungen enthalten kein Kopplungsglied mehr, und jede Phase kann formal gesehen getrennt behandelt werden. Hier interessiert besonders, welchen Einfluß Gas- und Flüssigkeitsdurchsatz (eventuell bei Änderung anderer Faktoren wie Zähigkeit, Oberflächenspannung etc.) auf die hydrodynamischen Modellparameter  $\tau$  und  $B_0$  in jeder der Phasen haben.

## II.1 Experimentelle Befragungstechniken zur Bestimmung system-spezifischer Parameter in Modellgleichungen

Zahlenwerte für die zu bestimmenden Parameter des Modells erhält man dadurch, daß man dem System eine Störung aufzwingt und die dafür berechenbare Antwort durch Regression an das Versuchsergebnis anpaßt. Dazu kann unter bestimmten Voraussetzungen jedes beliebige Störsignal verwendet werden (Abb. 1.II). Als Spezialfälle sind der Einheitssprung  $1(t)$  mit der Übergangs- und der Einheitsimpuls  $\delta(t)$  mit der Verteilungsfunktion als Antwort anzusehen. Diese beiden Funktionen scheinen sich besonders gut zu eignen, weil ihre Relation zu Verweilzeit-Verteilungskurven leicht herstellbar ist. Sie haben aber zwei wesentliche Nachteile: erstens ist es schwer, einen scharfen Sprung oder eine Deltafunktion experimentell zu erzeugen und zweitens handelt man sich damit bei der theoretischen Berechnung der Antwortfunktion wegen der Instationarität des Systems erhebliche mathematische Schwierigkeiten ein.

Diese Nachteile kann man teilweise umgehen, wenn man mit sinusförmigen Eingangssignalen arbeitet. Der Hauptvorteil dieser als "harmonisch" bezeichneten Analyse ist, daß keine Diskontinuitäten am Eingang entstehen. Da man stationär arbeitet, d.h. die zeitliche Änderung der Phasenverschiebung und der Amplitude muß null sein, vereinfacht sich auch das mathematische Problem. Im Vergleich zu Impuls und Sprung ist allerdings der experimentelle Aufwand zur Erzeugung von Sinusschwingungen größer, außerdem müssen für eine Parameterbestimmung bei gegebenen Bedingungen mehrere Versuche mit unterschiedlichen Frequenzen durchgeführt werden, um die Systemeigenschaften in dem interessierenden Frequenzbereich zu erfassen.

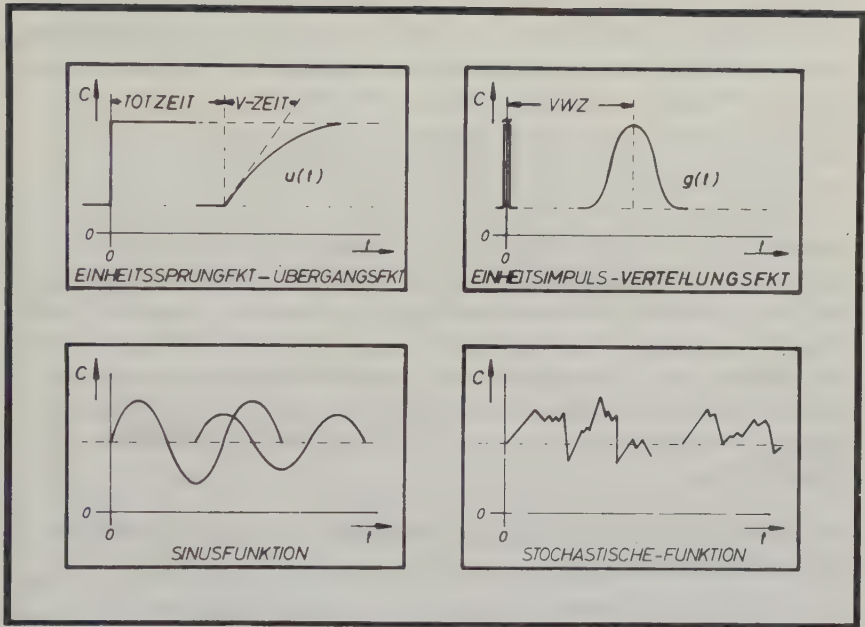


Abb. 1.II Störfunktionen

(V-Zeit: Verzögerungszeit; VWZ: mittlere Verweilzeit)

Wenn man anstelle deterministischer Signale stochastische zur Systembefragung einsetzt und hier als Beispiel das sogenannte weiße Geräusch betrachtet, so läßt sich zwischen diesen beiden Kategorien im Frequenzbereich über das Leistungsspektrum, nicht aber im Zeitbereich, ein Zusammenhang herstellen. Da das Leistungsspektrum des weißen Geräusches frequenzunabhängig ist, d.h. den gesamten Frequenzbereich von  $\omega = 0$  bis  $\infty$  einschließt, lassen sich durch Filterung bestimmter Frequenzanteile einfachere Signale darstellen, während bei den deterministischen Signalen der Aufbau komplizierterer Störungen durch eine Reihe von Grundtypen erfolgt [17]. Die Bestimmung der mittleren Verweilzeit und der Dispersion mit Hilfe von stochastischen Ein-

gangssignalen wurde parallel zu dieser Arbeit für die gleichen Füllkörperkolonnen im Institut für Regelungstechnik der Universität Erlangen durchgeführt [18], wobei sich gute Übereinstimmung mit der vorhandenen Literatur ergab. Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode die relativ lange Versuchszeit aus.

ARIS [19] und BISCHOFF [6] konnten nun zeigen, daß ideale und mathematisch genau definierte Störsignale wie Sprung oder Impuls nicht benötigt werden, wenn man an zwei oder mehreren Stellen im System die zeitliche Änderung der Störung mißt. Diese Methode ist den idealen Befragungssignalen insofern überlegen, als erstens der experimentelle Aufwand wesentlich verringert wird, weil ein analytisch vorgegebener Funktionsverlauf am Reaktoreingang nicht einzuhalten ist, und zweitens die Detektordynamik keine Verfälschungen der Meßergebnisse verursacht, wenn für Störsignal und Antwort Detektoren mit gleichen Übertragungseigenschaften benutzt werden.

Auf diese Weise kann jedem Ausgangssignal  $y(t)$  ein Eingangssignal  $x(t)$  zugeordnet werden.

## II.2 Bestimmung von Systemparametern aus einer Impulsantwort

Die Anpassung des experimentellen Ergebnisses an die Modellgleichung kann sowohl im Zeitbereich als auch im Laplace-Raum oder im Frequenzbereich erfolgen. In der Regel wird dabei eine Ziel- oder Fehlerfunktion als Maß für die Abweichung zwischen Experiment und Modell minimiert. Da aber die exakte Form dieser Ziel-funktionen für beliebige Störsignale einen relativ großen Rechenaufwand bei der Auswertung erfordert, versucht man, letztere dadurch zu vereinfachen, daß man entweder ideale Störsignale wie Einheitssprung, Diracschen Deltastöß oder Sinusschwingungen unterstellt oder bei der Auswertung nur einen Teil der in der Antwort enthaltenen Information (Mittelwert, Steigung o.ä. [98]) benutzt. Der damit verbundene unterschiedliche Informationsverlust ist neben der bei den einzelnen Auswertmethoden unter-

schiedlichen Gewichtung von Meßfehlern im Zeitbereich ein Grund für die unterschiedlichen Regressionsergebnisse.

Im folgenden soll nur der nichtideale Impuls als Störsignal betrachtet werden. Bei dieser Befragungstechnik muß man zwar den großen Rechenaufwand bei der Auswertung in Kauf nehmen, gleichzeitig vermeidet man aber den Informationsverlust, der durch die Annahme eines idealen Störsignals auftreten würde. Außerdem ist diese Befragungstechnik auch bei technischen Anlagen vertretbar, weil so keine gravierenden Eingriffe in das zu untersuchende System vorgenommen werden und der Produktionsablauf kaum gestört wird.

## II.2.1 Anpassung im Zeitbereich

### II.2.1.1 Anpassung der Ausgangssignale $y(t)$

Führt man eine Fehlerminimierung zwischen der gemessenen Antwort  $y_{\text{exp}}(t)$  und der aufgrund des Modells berechneten Antwort  $y_{\text{ber}}(t)$  in Abhängigkeit von den zu bestimmenden Parametern durch, so muß  $y_{\text{ber}}(t)$  über das Superpositionsintegral (Faltungsintegral)

$$y_{\text{ber}}(t, \underline{K}) = \int_0^{\infty} g(t^*, \underline{K}) x(t-t^*) dt^* \quad (\text{II.5})$$

mit der Verteilungsfunktion  $g(t^*, \underline{K})$  berechnet und an die experimentelle Zeitfunktion mit Hilfe der Zielfunktion

$$\vartheta(\underline{K}) = \int_0^{\infty} [y_{\text{exp}}(t) - y_{\text{ber}}(t, \underline{K})]^2 dt \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.6})$$

angepaßt werden. Dabei ist  $t^*$  die Bezugszeit für das Störsignal.

Diese Art der Anpassung scheint sich besonders gut für die Bestimmung von Parametern zu eignen, wenn man als Störfunktion den Einheitsimpuls mit der Verteilungsfunktion als Antwort benutzt, weil dann das Faltungsintegral (II.5) nicht gelöst werden muß. Für die Bestimmung der hydrodynamischen Parameter  $t$  und  $B_0$  kommt hinzu, daß die Beziehung zu dieser Störfunktion

über die VWZ-Verteilungskurve besonders offensichtlich ist. Zum Beispiel lautet die Verteilungsfunktion  $g(t, \underline{K})$  für das Dispersionsmodell unter der vereinfachenden Annahme eines unendlich langen Rohres (d.h. An- und Auslauffeffekte werden nicht berücksichtigt) [30]:

$$g(t, \underline{K}) = y_{\text{ber}}(t, \underline{K}) = \sqrt{\frac{B_0}{4 \tau t}} \exp \left[ -\frac{B_0 (\tau - t)^2}{4 \tau t} \right] \quad (\text{II.7})$$

Tatsächlich ist aber der Einheitsimpuls wegen der auf Seite 6 genannten Nachteile wenig geeignet, präzise Parameterwerte zu liefern.

Beim nichtidealen Impuls muß natürlich das effektive Störsignal mitgemessen und eine Bestimmung der Parameter über die Gleichungen (II.5) und (II.6) vorgenommen werden. Leider verlangt diese Methode bei komplexen Modellen, für die keine geschlossene analytische Lösung der Differentialgleichung vorliegt, im Vergleich zu anderen Verfahren einen sehr hohen Rechenzeitaufwand.

#### II.2.1.2 Anpassung der Momente

Jede Impulsantwort  $y(t)$  kann eindeutig durch ihre Momente

$$M_t^n = (-1)^n \int_0^{\infty} y(t) t^n dt \quad (\text{II.8})$$

definiert werden. Wegen der Beziehung

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n \mathcal{L}\{y(t)\}}{ds^n} = (-1)^n \int_0^{\infty} y(t) t^n dt \quad (\text{II.9})$$

lassen sich diese Momente in der Regel sehr einfach durch Lösen der Laplace-transformierten Modellgleichung berechnen, ohne daß

eine Rücktransformation von  $\mathcal{L}\{y(t)\}$  erforderlich ist. Deshalb bestimmt man häufig auch die Modellparameter  $\tau$  und  $B_0$  durch Anpassung der Momente einer berechneten Antwort  $y(t)$  an die experimentell erhaltenen Momente. Dies führt zu der Zielfunktion

$$\phi(n, \underline{K}) = \sum n \left[ \int_0^{\infty} y_{\text{exp}}(t) t^n dt - \int_0^{\infty} y_{\text{ber}}(t, \underline{K}) t^n dt \right]^2 \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.10})^+$$

Dabei muß  $n \geq$  der Dimension des Parametervektors  $\underline{K}$  sein. Da das Dispersionsmodell stochastische Ausbreitungsvorgänge in einem Reaktor beschreiben soll, deren einzelne Schritte nicht zu groß sind, stellt die Lösung der Differentialgleichung eine Normalverteilung dar, die durch das erste und zweite Moment erschöpfend charakterisiert werden kann [6], weil die höheren Momente lediglich Vielfache dieser beiden Momente sind. Normalerweise ist es aber angebracht, auch höhere Momente zu berechnen und daraus die Parameter zu bestimmen, um die Gültigkeit des Modells mit Hilfe der Statistik zu überprüfen [55].

Formt man die Beziehung (II.10) um zu

$$\begin{aligned} \phi(n, \underline{K}) &= \sum n \left[ \int_0^{\infty} \{y_{\text{exp}}(t) - y_{\text{ber}}(t, \underline{K})\} t^n dt \right]^2 \stackrel{!}{=} \text{Min} \\ &= \sum n \left[ \int_0^{\infty} \epsilon(t, \underline{K}) t^n dt \right]^2 \stackrel{!}{=} \text{Min} \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

so erkennt man, daß bei dieser Anpassung die Abweichungen  $\epsilon$  im Zeitbereich mit der Gewichtsfunktion  $t^n$  ( $t$  für das erste,  $t^2$  für das zweite Moment usw.) bewertet werden, die zu größeren Zeiten  $t$  besonders bei höheren Momenten stark zunimmt. Da aber das Ende einer Antwort  $y(t)$  wegen der geringen Tracerkonzentration oder einer evtl. driftenden Nulllinie der am ungenauesten zu messende Teil des Funktionsverlaufes ist, können dadurch die Momente ihre Aussagekraft verlieren. Obwohl mehrere Kriterien zur Behe-

---

+)  $\sum \underline{n} [ \quad ] = \sum_{n=1}^n [ \quad ]$ ,  $n$ : Anzahl der Momente

bung dieser Schwierigkeiten aufgestellt wurden [19, 24 - 27], z.B. indem ein exponentielles Abklingen für den gemessenen Funktionsverlauf gefordert wird [24], ist dieses Verfahren zur Bestimmung der Bo-Zahlen unbefriedigend, weil nicht sichergestellt werden kann, daß durch ein evtl. zu frühes Abschneiden der Kurve nicht wesentliche Systemeigenschaften vernachlässigt werden.

### II.2.2 Anpassung im Laplace-Raum

Zu jedem linearen Modell existiert eine Übertragungsfunktion

$$F(s, \underline{K}) = \frac{y(s)}{x(s)} \quad (\text{II.12})$$

mit der sich ebenso wie mit der Zeitfunktion eine Regression zur Parameterbestimmung durchführen läßt. Man erhält sie durch Lösung der laplace-transformierten Differentialgleichung unter Berücksichtigung der gleichfalls transformierten Anfangs- und Randbedingungen. Für das Dispersionsmodell lautet sie [6, 27]:

$$F_{\text{ber}}(s, \underline{K}) = \exp \left[ \frac{B_0}{2} - \frac{B_0}{2} \sqrt{1 + \frac{4 s \tau}{B_0}} \right] \quad (\text{II.13})$$

#### II.2.2.1 Anpassung der Übertragungsfunktion

Betrachtet man die komplexe Laplace-Variable  $s = a + i b$  als eine reelle Zahl, d.h. berücksichtigt nur den Realteil, so erhält man über die Zielfunktion

$$\begin{aligned} \vartheta(\underline{K}) &= \int_0^{\infty} \left[ F_{\text{exp}}(s) - F_{\text{ber}}(s, \underline{K}) \right]^2 ds \\ &= \int_0^{\infty} \left[ \int_0^{\infty} e^{-st} \varepsilon(t, \underline{K}) dt \right]^2 ds \stackrel{!}{=} \text{Min} \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

die gesuchten Parameter.

Bei dieser Art der Anpassung werden zwar die Fehler im Laplace-Raum gleichstark gewichtet, aber damit verbunden ist keine gleichmäßige Gewichtung im Zeitbereich [34]. Vielmehr wird hier den Fehlern  $\varepsilon(t, \underline{K})$  bei kleinen Zeiten im Gegensatz zur Momentenmethode wegen  $\exp[-st]$  ein stärkeres Gewicht gegeben. Dieser Effekt verstärkt sich noch bei wachsendem  $s$ , womit der geeigneten Wahl von  $s$  eine besondere Bedeutung zukommt.

Häufig wird das hier vorliegende nichtlineare Optimierproblem

$$\phi(\underline{K}) = \int_0^{\infty} \left[ F_{\exp}(s) - \exp \left\{ \frac{B_0}{2} - \frac{B_0}{2} \sqrt{1 + \frac{4 \tau s}{B_0}} \right\} \right]^2 ds \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.15})$$

dadurch umgangen, daß man die Übertragungsfunktion durch Logarithmieren in eine lineare Form transformiert [27, 36]:

$$\phi_{\ln}(\underline{K}) = \int_0^{\infty} \left[ \frac{1}{\ln[1/F_{\exp}(s)]} - \frac{s \cdot \tau}{\{\ln[1/F_{\exp}(s)]\}^2} + B_0 \right]^2 ds \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.16})$$

mit der dann eine einfache lineare Regression möglich ist. Durch die Logarithmierung ist aber jetzt auch noch die gleichmäßige Gewichtung der Fehler im Laplace-Raum nicht mehr gewährleistet; es tritt daher bei kleinen Zeiten eine noch stärkere Gewichtung der Fehler im Zeitbereich auf als bei dem nichtlinearen Optimierproblem [37, 68].

#### II.2.2.2 Anpassung modifizierter Momente

Entwickelt man  $y(s)$  und  $x(s)$  in einer Maclaurinreihe nach  $s$ , deren Koeffizienten die verschiedenen Momente des Eingangs- und Ausgangssignals sind [19, 23] und die Übertragungsfunktion [56] in einer Potenzreihe von  $s$ , so führt das über die Zielfunktion

$$\phi(n, \underline{K}) = \int_0^{\infty} \left[ \frac{1 - M_{ty}^1 s + \frac{1}{2} M_{ty}^2 s^2 + \dots}{1 - M_{tx}^1 s + \frac{1}{2} M_{tx}^2 s^2 + \dots} - (1 - \alpha_1(\underline{K})s + \frac{1}{2} \alpha_2(\underline{K})s^2 \dots) \right]^2 ds \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.17})$$

zur Bestimmung der Parameter<sup>+) .</sup>

Wegen der oben aufgeführten Nachteile bei der Berechnung von höheren Momenten aus experimentellen Antworten ist aber auch diese Zielfunktion wenig geeignet, genaue Systemparameter zu liefern. Deshalb bricht man bei der Bestimmung von  $\tau$  und  $B_0$  meist die Reihe nach dem quadratischen Glied ab und verwendet nur das erste und zweite Moment. Dies ist gleichbedeutend damit, daß man das Modell Gl. (II.3) bzw. (II.4) a priori als richtig akzeptiert [28, 29], weil dann die höheren Momente dieses Modells Linearkombinationen der ersten beiden Momente sind und für diesen Fall das Vorgehen exakt ist.

Mit der Übertragungsfunktion des unendlich langen Rohres (vgl. Gl. (II.13)), einem Koeffizientenvergleich und einer Normierung des zweiten Moments  $M_t^2$  über dem Mittelwert [23] erhält man aus (II.17) folgende Bestimmungsgleichung für  $B_0$  [19, 21 - 23]:

$$\frac{\sigma_y^2 - \sigma_x^2}{(\bar{t}_y - \bar{t}_x)^2} = \frac{2}{B_0} \quad (\text{II.18})$$

Diese Gleichung lieferte aber bei der Berechnung der Gasphaseparameter im Falle der Aufstromkolonne meist negative  $B_0$ -Zahlen. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die Übergewichtung der Meßfehler bei hohen Zeiten, es sei denn, das Modell wäre nicht zutreffend.

Die Überbewertung der langen Zeiten bei den Momentenmethoden lassen sich beheben, wenn man die Momente mit  $\exp[-st]$  gewichtet. Durch diese Gewichtung werden, wie die Erörterung der An-

+) Das Argument  $n$  zeigt an, daß die Summation der einzelnen Glieder bis zum  $n$ -ten Moment erfolgt.

passung der Übertragungsfunktion ergab, die zufälligen Fehler im Zeitbereich am Anfang stärker als am Ende bewertet, wodurch eine gleichmäßigere Gewichtung über den gesamten Zeitbereich erreicht wird [27, 38, 39].

Derart gewichtete Momente erhält man, indem man die Laplace-Transformierte eines Impulses

$$f(s) = \int_0^{\infty} f(t) \exp[-st] dt \quad (II.19)$$

nach der Laplace-Variablen  $s$  differenziert:

$$\frac{d^n}{ds^n} [f(s)] = M_s^n = (-1)^n \int_0^{\infty} f(t) t^n \exp[-st] dt \quad (II.20)$$

und damit zu der Zielfunktion

$$\phi(n, \underline{k}) = \sum_n \left[ \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left\{ y_{\exp}(t) - y_{\text{ber}}(t, \underline{k}) \right\} t^n \exp[-st] dt ds \right]^2 \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (II.21)$$

kommt.

Da bei einem nicht analytisch darstellbaren Eingangssignal das Ausgangssignal  $y_{\text{ber}}(t)$  in Gl. (II.21) nicht zur Verfügung steht, wohl aber die Übertragungsfunktion  $F_{\text{ber}}(s)$ , modifiziert man die Zielfunktion (II.21) in eine Beziehung zwischen der Übertragungsfunktion und den gewichteten Momenten nach Gl. (II.20). Da nach [27, 38, 55, 57]

$$\frac{d^n}{ds^n} \left[ \frac{F'(s)}{F(s)} \right] = \frac{d^n}{ds^n} \left[ \frac{y'(s)}{y(s)} \right] - \frac{d^n}{ds^n} \left[ \frac{x'(s)}{x(s)} \right] \quad (II.22)$$

gilt, ergibt sich mit der Übertragungsfunktion (II.13) des Dispersionsmodells schließlich als Zielfunktion

$$\begin{aligned}
 \phi(n, \underline{K}) &= \sum_n \int_0^{\infty} \left[ \frac{d^n}{ds^n} \left\{ \frac{F'_{\text{exp}}(s)}{F_{\text{exp}}(s)} \right\} - \frac{d^n}{ds^n} \left\{ \frac{F'_{\text{ber}}(s, \underline{K})}{F_{\text{ber}}(s, \underline{K})} \right\} \right]^2 ds \stackrel{!}{=} \text{Min} \\
 &= \sum_n \int_0^{\infty} \left[ \frac{d^n}{ds^n} \left\{ \frac{y'_{\text{exp}}(s)}{x_{\text{exp}}(s)} \right\} - \frac{d^n}{ds^n} \left\{ \frac{x'_{\text{exp}}(s)}{x_{\text{exp}}(s)} \right\} - (-\tau)^{n+1} B_0^{-n} \right. \\
 &\quad \cdot \left. \frac{(2n)!}{n!} \left( 1 + \frac{4 s \tau}{B_0} \right)^{-n - \frac{1}{2}} \right]^2 ds \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.23})
 \end{aligned}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, m$$

Wenn das experimentelle Eingangs- und Ausgangssignal durch gewichtete Momente beschrieben wird, sei es in der Zielfunktion (II.21) oder (II.23), können grundsätzlich die  $k$  Parameter der Übertragungsfunktion entweder über  $k \leq m$  verschiedene Momente bei einem gegebenen Wert von  $s$  oder über ein bestimmtes Moment für  $k$  verschiedene Werte von  $s$  oder aber über eine Kombination beider Methoden berechnet werden. Ein Vergleich der verschiedenen Möglichkeiten wird in [27, 38, 55] gegeben, wo auch gezeigt wird, daß diese modifizierten Momentenmethoden ähnlich gute Ergebnisse liefern wie die direkte Anpassung im Zeitbereich.

### II.2.3 Anpassung im Frequenzraum

Die klassische Systemanalyse im Frequenzbereich ist die harmonische Analyse. Sie hat den Vorteil, daß durch die Störung mit sinusförmigen Eingangssignalen die experimentell nie exakt realisierbaren Diskontinuitäten am Reaktoreingang entfallen. Ausserdem vereinfacht sich die mathematische Auswertung, da man stationär arbeitet, d.h. die zeitliche Änderung der Phasenverschiebung und der Amplitude null ist. Sie hat aber neben größerem apparativem Aufwand den Nachteil, daß zur Bestimmung eines Parametersatzes wegen der sicher fehlerbehafteten Messungen der

Signale nacheinander Sinussignale erzeugt werden müssen, die mindestens zwei Frequenzdekaden abdecken [40], um eine gute Beschreibung der Dynamik des Systems zu erreichen. Außerdem ist diese Methode bei Systemen nicht anwendbar, deren Systemfrequenzen so hoch sind, daß sie durch die experimentelle Befragung nicht angeregt werden. Als Ausweg bietet sich die Spektralzerlegung des nichtidealen Impulses an [41 - 44, 49, 50]. Ist Impulsbreite und -höhe auf das zu untersuchende System abgestimmt, so werden alle Systemfrequenzen angeregt. Ob der zu fordernde Frequenzgehalt des experimentell zu erzeugenden Impulses dazu ausreicht, erkennt man aus der Darstellung der Ergebnisse im Bode-Diagramm.

### II.2.3.1 Anpassung der Spektralfunktion

Gewichtet man eine Impulsfunktion  $f(t)$  mit  $\exp[-i\omega t]$ , so erhält man ihre Spektralfunktion

$$f(i\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \exp[-i\omega t] dt \quad (II.24)$$

die sich in einen Real- und Imaginärteil aufspalten läßt:

$$f(i\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \cos(\omega t) dt - i \int_0^{\infty} f(t) \sin(\omega t) dt \quad (II.25)$$

Als komplexe Größe setzt sie sich aus dem Betrag

$$|f(i\omega)| = \sqrt{\operatorname{Re}^2 \{f(i\omega)\} + \operatorname{Im}^2 \{f(i\omega)\}} \quad (II.26)$$

und dem Argument

$$\angle f(i\omega) = \operatorname{atan} \frac{\operatorname{Im}\{f(i\omega)\}}{\operatorname{Re}\{f(i\omega)\}} \quad (II.27)$$

zusammen zu:

$$f(i\omega) = |f(i\omega)| \exp \left[ \angle f(i\omega) \right] \quad (II.28)$$

Physikalisch gesehen gewichtet man hier die Zeitfunktion im Gegensatz zur Laplace-Transformation:

$$\begin{aligned}
 f(s) &= \int_0^{\infty} f(t) \exp[-st] dt \\
 &= \int_0^{\infty} f(t) \underbrace{\exp[-at]}_{\text{Dämpfung}} \underbrace{\exp[-ibt]}_{\text{Schwingung}} dt
 \end{aligned}
 \tag{II.29}$$

mit einer ungedämpften Funktion [58].

Diese Transformation mit einer ungedämpften Schwingung wird auf das Eingangs- und Ausgangssignal angewendet. Da sich beide Signale wegen des Übertragungsverhaltens des linearen Systems in Amplitude (Betrag) und Phase (Argument) unterscheiden, können diese Größen zur Anpassung an das Modell herangezogen werden [43].

Gewöhnlich unterwirft man aber nicht die gemessenen und berechneten Ausgangssignale der Regression, sondern paßt ähnlich wie bei der Übertragungsfunktion (Gl. (II.12)) das Verhältnis von Ausgangs- zu Eingangssignal an. Die zur Übertragungsfunktion im Laplace-Raum analoge Beziehung nennt man hier "komplexen Frequenzgang des Übertragungssystems" [17] und schreibt sie:

$$F(i\omega) = \frac{\int_0^{\infty} y(t) \exp[-i\omega t] dt}{\int_0^{\infty} x(t) \exp[-i\omega t] dt}
 \tag{II.30}$$

Für das Dispersionsmodell erhält man den komplexen Frequenzgang durch Substitution des Laplace-Parameters in der Übertragungsfunktion (Gl. (II.13)) durch  $i\omega$ :

$$F(i\omega, \underline{K}) = \exp \left[ \frac{B_0}{2} - \frac{B_0}{2} \sqrt{1 + \frac{4i\omega\tau}{B_0}} \right]
 \tag{II.31}$$

Die zu minimierende Zielfunktion lautet dann:

$$\phi(\underline{K}) = \int_0^{\infty} \left[ \frac{y_{\exp}(i\omega)}{x_{\exp}(i\omega)} - F_{\text{ber}}(i\omega, \underline{K}) \right]^2 d\omega \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.32})$$

Meist minimiert man aber nicht die vollständige Zielfunktion (II.32), sondern berechnet die Systemparameter entweder nur aus dem Betrag oder nur aus dem Argument. Damit ergeben sich dann zwei unabhängige Zielfunktion:

$$\phi_1(\underline{K}) = \int_0^{\infty} \left[ \left| F_{\exp}(i\omega) \right| - \left| F_{\text{ber}}(i\omega, \underline{K}) \right| \right]^2 d\omega \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.33})$$

$$\phi_2(\underline{K}) = \int_0^{\infty} \left[ \angle F_{\exp}(i\omega) - \angle F_{\text{ber}}(i\omega, \underline{K}) \right]^2 d\omega \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.34})$$

Ein wesentlicher Nachteil hierbei ist geringe Empfindlichkeit gegenüber Meßfehlern infolge des durch die Aufspaltung hervorgerufenen Informationsverlustes. Hinzu kommt die ungleiche Gewichtung der Fehler im Zeitbereich durch die Transformation mit  $\exp(-i\omega t)$ .

### II.2.3.2 Anpassung über die Parsevalsche Beziehung

Zu einer genaueren und sensitiveren Anpassung kommt man, wenn man die Parameterbestimmung über die Parsevalsche Beziehung durchführt [8, 45, 46]. Die über sie berechneten Werte sind in ihrer Genauigkeit vergleichbar mit der Anpassung im Zeitbereich Gl. (II.6) und mit der Methode der gewichteten Momente Gl. (II.21) bzw. (II.23) [34].

Nach dem Parsevalschen Theorem besteht zwischen der Spektralfunktion Gl. (II.24) und der Zeitfunktion  $f(t)$  folgende Beziehung [45, 46, 49, 50]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)^2 dt = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} |f(i\omega)|^2 d\omega \quad (\text{II.35})$$

Wendet man diese Gleichung auf die Differenz  $\varepsilon(t)$  zwischen gemessenem und berechnetem Ausgangssignal  $y(t)$  an, so ergibt sich als Zielfunktion für die Parameterbestimmung

$$\varnothing(\underline{K}) = \int_0^{\infty} \varepsilon(t)^2 dt = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} |y_{\text{exp}}(i\omega) - y_{\text{ber}}(i\omega, \underline{K})|^2 d\omega \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.36})$$

bzw. nach Aufspaltung in Real- und Imaginärteil

$$\varnothing(\underline{K}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \{ \text{Re}_{\text{exp}}(\omega) - \text{Re}_{\text{ber}}(\omega, \underline{K}) \}^2 + \{ \text{Im}_{\text{exp}}(\omega) - \text{Im}_{\text{ber}}(\omega, \underline{K}) \}^2 \right] d\omega \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.37})$$

Soll die Fehlerminimierung anstelle des Ausgangssignals über die komplexen Frequenzgänge des Übertragungssystems erfolgen, so müssen diese mit dem Frequenzgehalt des Eingangssignals gewichtet werden:

$$\varnothing(\underline{K}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ |x(i\omega)|_{\text{exp}} \cdot |F_{\text{exp}}(i\omega) - F_{\text{ber}}(i\omega, \underline{K})| \right]^2 d\omega \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (\text{II.38})$$

Das Parsevalsche Theorem stellt also direkt eine Beziehung zwischen der Zeit- und der Frequenzfunktion her, während sowohl bei der Anpassung der Übertragungsfunktion als auch bei der komplexen Übertragungsfunktion eine Rücktransformation in den Zeitbereich vorgenommen werden muß. Die Gewichtung der Zufallsfehler ist deshalb in Gleichung (II.37) im Zeit- und Frequenzbereich identisch [28], aber aufgrund der numerischen Behandlung verschieden von  $f(t)$ , wie z.B. in Gl. (II.7).

#### II.2.4 Zusammenfassung

Für einen Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung systemspezifischer Parameter in Modellgleichungen sollten im wesentlichen drei Kriterien berücksichtigt werden:

1. Welche Genauigkeitsanforderungen werden an die zu bestimmenden Parameter gestellt?
2. Welchen Einfluß hat die Methode auf die Gewichtung der Zufallsfehler zwischen Modell und Experiment im Zeitbereich?
3. Sind die Ergebnisse mit einem vertretbaren Rechenzeitaufwand zu erhalten?

Eine allgemeingültige Antwort auf die erste Frage kann nicht gegeben werden, weil je nach dem Zweck der Untersuchung eine unterschiedliche Präzision der Parameter angestrebt wird.

Obwohl die Erörterung der beiden anderen Kriterien implizit von der Frage nach der Genauigkeit beeinflusst wird, lassen sich hier doch grundsätzliche Feststellungen treffen. Dabei darf man nicht allein die Auswerttechnik betrachten, sondern muß auch eine Untersuchung der Experimente auf Meßgenauigkeit über den gesamten Zeitbereich mit einbeziehen. Zum Beispiel hat die Messung einer Stufenmarkierung aufgrund ihrer Konzentrationsverteilung eine andere Verteilung der Meßgenauigkeit als diejenige einer Impulsmarkierung, so daß unter Umständen eine stärkere Gewichtung der Fehler durch die Auswertmethode zu höheren Zeiten hin keinen bzw. nur einen geringen Einfluß auf das Ergebnis haben kann.

Für das hier als Beispiel behandelte Dispersionsmodell ist insbesondere bei der Untersuchung der Gasphase die Momentenmethode zur Bestimmung der Parameter über Impulsfunktionen wegen der zu starken Gewichtung der Fehler bei größeren Zeiten nicht geeignet, denn bei großen Zeiten ist die Meßgenauigkeit infolge der sehr geringen Tracer-Konzentration schlecht.

Die Anpassung von Übertragungsfunktionen wirft analoge Probleme für kleine Zeiten auf. Diese Methode liefert zwar für das Dis-

persionsmodell im allgemeinen bessere Ergebnisse als die Momentenmethode, sie wird aber um so ungenauer, je größer der Laplace-Parameter gewählt werden muß.

Für die Anpassung der komplexen Frequenzgänge ergibt sich eine ähnliche Fehlergewichtung. Werden zudem Amplituden oder Phasenverschiebungen getrennt behandelt, so ist damit noch ein Informationsverlust verbunden.

Die besten Parameter lassen sich mit Hilfe der Anpassung im Zeitbereich bestimmen, wenn eine geschlossene analytische Lösung der Modellgleichung existiert. Ist zudem die Gewichtsfunktion identisch mit dem Ausgangssignal, d.h. läßt sich experimentell eine fast ideale Dirac-Funktion erzeugen, so ist diese Methode allen anderen vorzuziehen. Muß dagegen das Ausgangssignal über das Superpositionsintegral berechnet werden, so ist wegen des Rechenaufwandes die Bestimmung von Parametern über die modifizierte Momentenmethode oder die Anpassung der Spektralfunktionen über die Parsevalsche Beziehung vorzuziehen. Beide Verfahren liefern ähnlich gute Ergebnisse wie die Zeitfunktion. Da die modifizierte Momentenmethode aber meist mehr Zeit bei der Formulierung der Zielfunktion erfordert - es werden sowohl Übertragungsfunktion als auch Momente verlangt - bietet sich zur Bestimmung der Parameter des Dispersionsmodells das Parsevalsche Theorem als eleganteste Lösung an, insbesondere weil sie zusätzliche Vorteile bietet, wenn man in der Aufstromkolonne auch noch Stoffaustausch und Reaktion zuläßt und simultan sowohl hydrodynamische als auch Transport- und reaktionskinetische Parameter bestimmen will.

### II.3 Experimentelle Voraussetzungen und mathematische Grundlagen der Impulsmethode

Die Impulsmethode, das ist die Störung eines Systems durch einen Tracerstoß endlicher Breite und Höhe mit einem dem System angepaßten Frequenzgehalt, läßt sich als eine auf einen einzigen Versuch reduzierte harmonische Analyse [92] charakterisieren. Die Informationen, die man aus der Impulsbefragung erhält, hängen im wesentlichen vom experimentell zu erzeugenden Eingangssignal, der numerischen Behandlung der aufgezeichneten Meßergebnisse und den dynamischen Eigenschaften, d.h. dem durch den Impuls angeregten Frequenzbereich, ab.

#### II.3.1 Experimentelle Kriterien für die Eingangssignale

In einem BODE-Diagramm läßt sich zeigen, daß Impulshöhe und -dauer bei gegebener Funktionsgestalt den Frequenzgehalt eines Impulses bestimmen. Da die Forderung nach einem mathematisch-analytisch beschreibbaren Eingangssignal aufgegeben werden konnte (siehe Kap. II.1), stellte sich die Aufgabe, eine Impulsindikatormodulation für die Zweiphasenaufstromkolonne zu finden, deren Form, Höhe und Dauer ein so breites Frequenzspektrum aufwies, daß möglichst viele Frequenzen des Systems angeregt wurden. Erste Anhaltspunkte über den Frequenzgehalt eines Impulses konnten der Literatur [40, 43, 44, 49, 51] für ähnliche Systeme entnommen werden.

Ein Kriterium für ein brauchbares Befragungssignal  $x(t)$  ist der Vergleich zwischen der Impulsdauer von  $x(t)$  und der des Ausgangssignals  $y(t)$ . Ist die Eingangsimpulsbreite kleiner oder etwa gleich groß wie die der Antwort, so werden auch die höheren Frequenzen angeregt und das angesprochene Frequenzband läßt eine gute Parameterbestimmung zu.

Eine quantitative Aussage gewährleistet die Berechnung des Frequenzgehaltes. Normiert man die Spektralfunktion

$$f(i\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \exp[-i\omega t] dt \quad (\text{II.24})$$

indem man sie durch die Fläche unter dem Impuls dividiert und beachtet, daß er eine endliche Breite  $T$  hat, so wird aus (II.24):

$$f_n(i\omega) = \frac{\int_0^T f(t) \exp[-i\omega t] dt}{\int_0^T f(t) dt} \quad (\text{II.39})$$

Trägt man in einem Diagramm die Beträge der so normierten Spektralfunktion für verschiedene experimentelle Eingangssignale und die der dazugehörenden Ausgangssignale gegen das Produkt aus Impulsbreiten und Frequenzen auf, so wird sofort ersichtlich, ob ein genügend breites Frequenzspektrum im Eingang vorliegt (Abb. 2.II). So konnte in einer Reihe von Voruntersuchungen die einzuspritzende Tracermenge sowohl für die Gas- als auch für die Flüssigphase und die Impulsdauer festgelegt werden.

### II.3.2 Numerische Beschreibung der experimentellen Impulsfunktionen

Die Abbildungen 3.II und 4.II zeigen je ein Beispiel für gemessene Verweilzeitverteilungskurven der Gas- bzw. Flüssigphase. Zur Berechnung des Frequenzgehaltes dieser Kurven bzw. zur Bestimmung der Parameter  $\tau$  und  $B_0$  nach der Parsevalschen Beziehung Gl. (II.38) müssen die Impulsbreite  $T$  und die Frequenz  $\omega_{\max}$ , bis zu der eine Integration noch durchführbar ist, festgelegt werden.

Die in der Arbeit von HEILMANN [5] für den "Abbruch" der Impulsfunktionen angegebenen Kriterien konnten hier im wesentlichen übernommen werden, da die damit verbundenen Fehler im Gegensatz zur Momentenmethode (Kap. II.2.2.1) zu vernachlässigen sind [52].

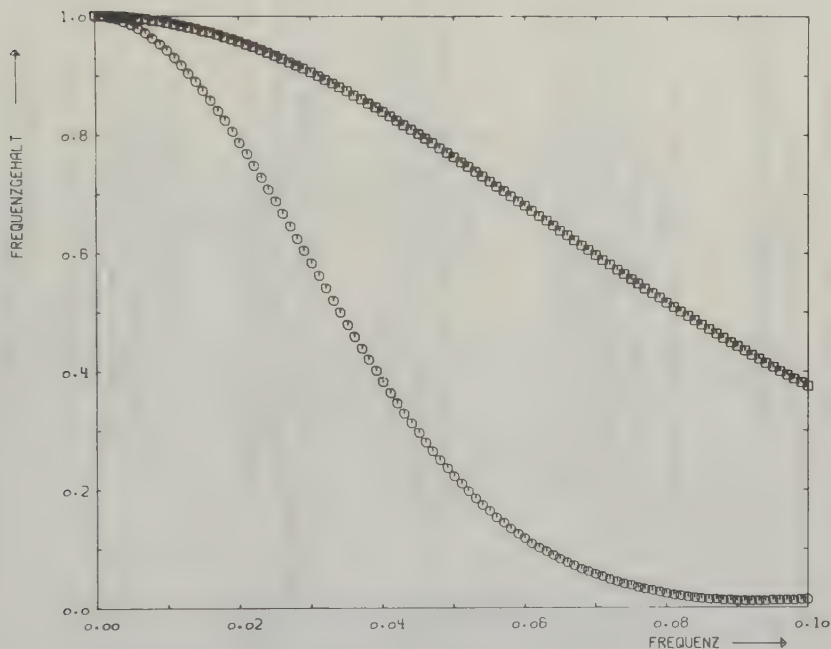
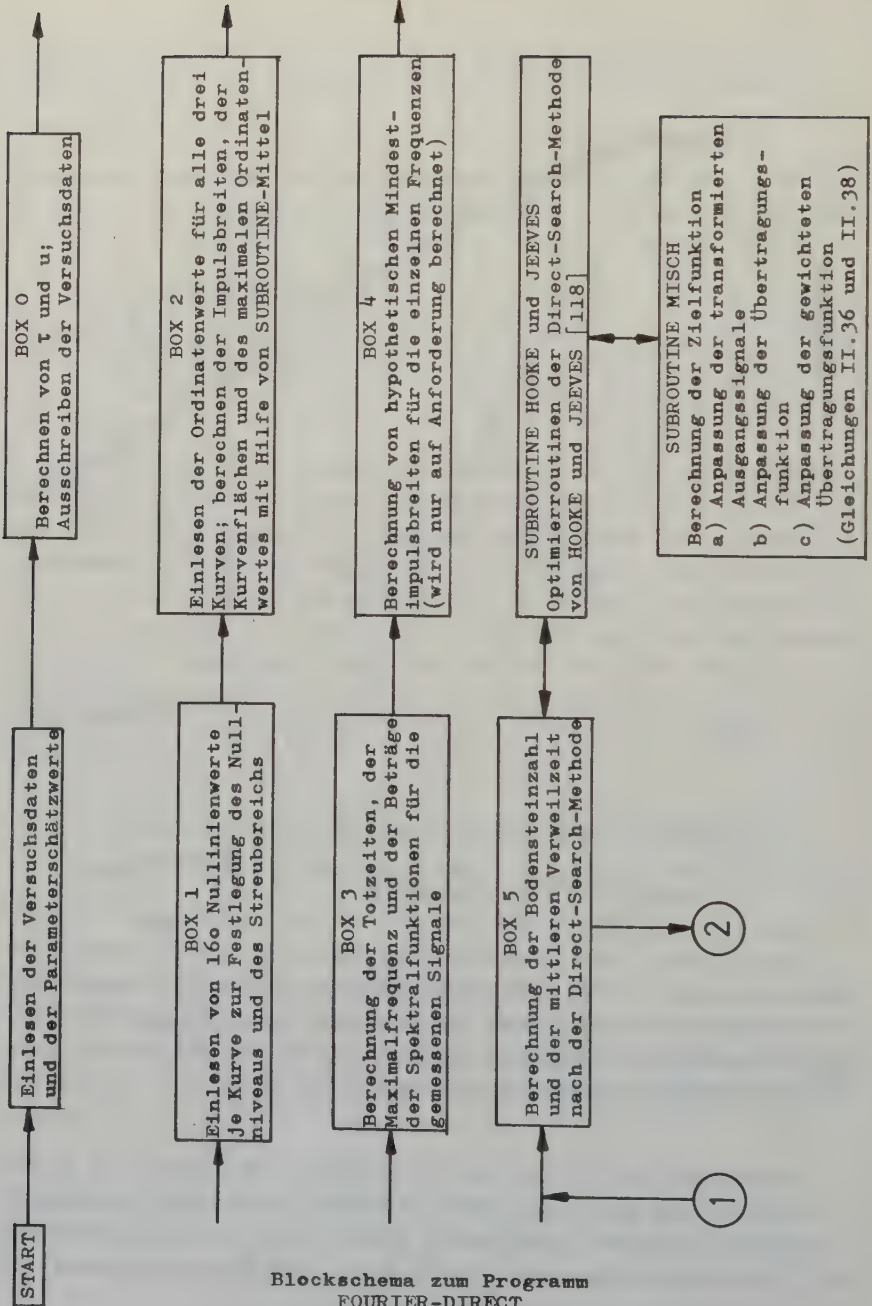
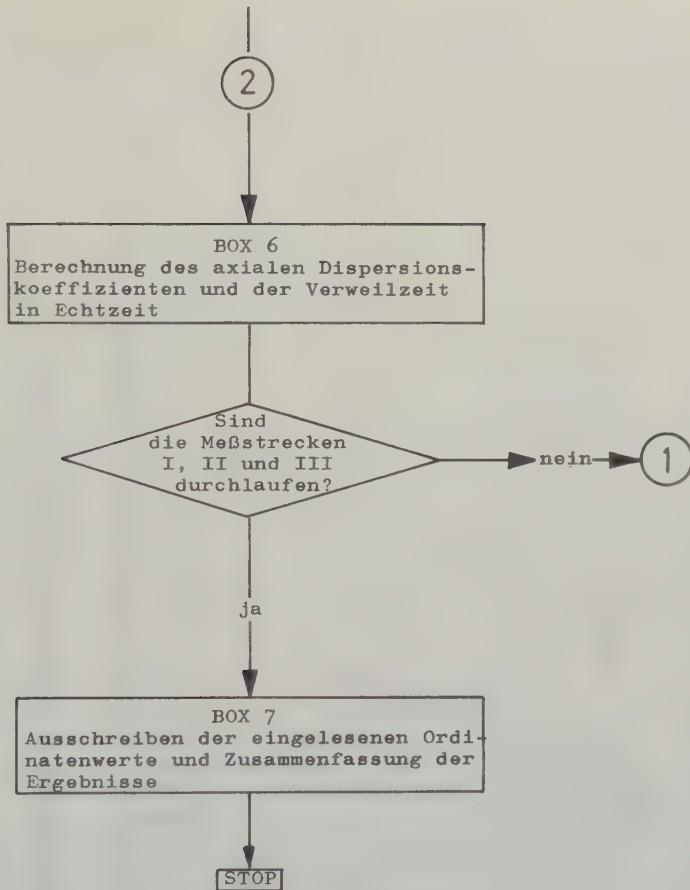


Abb. 2.II Frequenzgehalt eines Eingangs-(□) und Ausgangs-signals (○) der Gasphase

Darüber hinaus war es notwendig, auch den Beginn der Kurven zu berechnen, um Aussagen über die neben der Verzögerungszeit im System enthaltenen Totzeiten zu erhalten (siehe Blockschema zum Programm FOURIER-DIRECT [5, 31, 107]).



Blockschema zum Programm  
FOURIER-DIRECT  
[5, 31, 107, 118]



Blockschema zum Programm  
FOURIER-DIRECT  
(Fortsetzung)

# AXIALKOEFFIZIENT DER FLÜSSIGPHASE

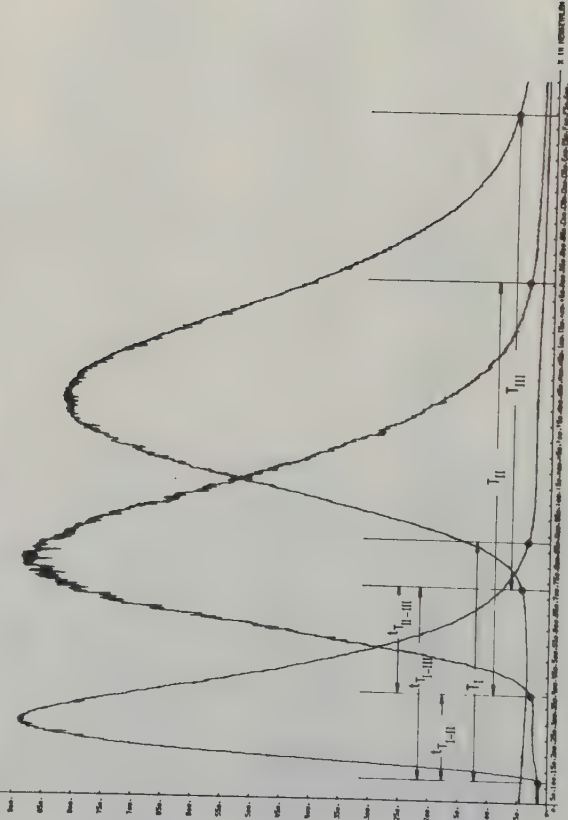


Abb. 3.II Verweilzeitverteilungskurven der Flüssigphase

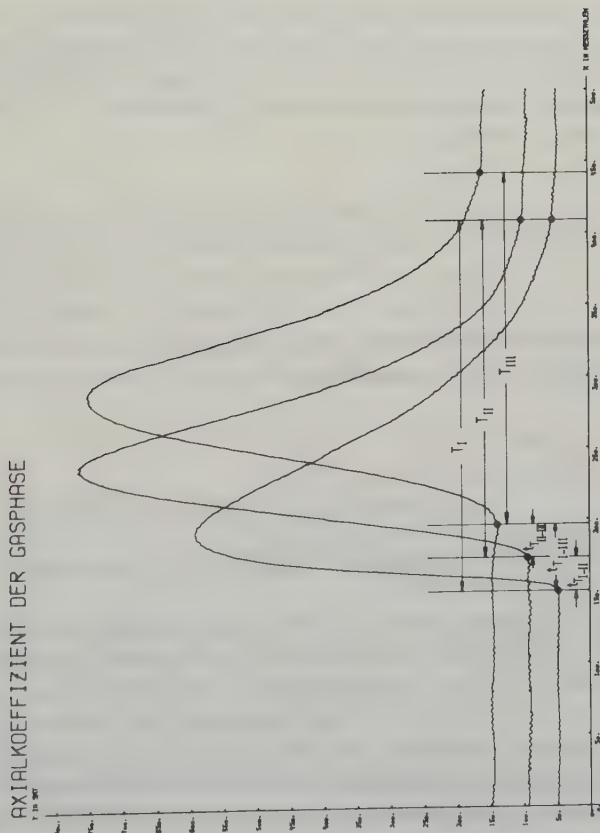


Abb. 4.II Verweilzeitverteilungskurven der Gasphase

Abhängig von der für die Parameterbestimmung gewählten Zielfunktion, ob z.B. die transformierten Ausgangssignale (Gl.(II.36)) oder die komplexen Frequenzgänge (Gl. (II.38)) angepaßt werden sollen, ist auch das Interpolationsverfahren bei der Spektralzerlegung der Impulse von Bedeutung. Bei gegebener Anzahl von Stützstellen hängt die Genauigkeit der berechneten Spektralfunktion von der Interpolationsfunktion ab. Beim Vergleich verschiedener Methoden zeigt sich [50], daß die Näherungsgleichung in zwei Faktoren zerfällt, wobei der eine Term nur von den Meßdaten und der andere, als Korrekturglied KF bezeichnet, von der Interpolationsformel abhängt:

$$f(i\omega) = \int_0^T f(t) \exp[-i\omega t] dt \approx \left\{ \sum_{k=0}^n f(k \Delta t) \exp[-i\omega k \Delta t] \right\} \cdot KF \cdot \Delta t \quad (II.40)$$

Für eine stufenförmige, eine trapezförmige und eine parabolische Näherung lauten die Korrekturfunktionen:

$$a) \quad KF = \left( \frac{1 - \exp[-i\omega \Delta t]}{i\omega \Delta t} \right) \quad (II.41a)$$

$$b) \quad KF = \left( \frac{\exp[i\omega \Delta t/2] - \exp[-i\omega \Delta t/2]}{i\omega \Delta t} \right)^2 \quad (II.41b)$$

$$c) \quad KF = \left( \frac{1 - \exp[i\omega \Delta t]}{i\omega \Delta t} \right)^3 \left( 1 - i\omega \Delta t \right) \frac{\exp[-i\omega \Delta t]}{2} \quad (II.41c)$$

Man sieht aus der Gleichung (II.30), daß, wenn die Parameter über die komplexen Frequenzgänge berechnet werden sollen, die Korrekturglieder keine Bedeutung haben und sich herauskürzen lassen. Wendet man allerdings unterschiedliche Schrittweiten für die Eingangs- und Ausgangssignale an, so müssen die Beziehungen (II.41) jedoch berücksichtigt werden.

Bei der numerischen Fourier-Transformation der experimentellen Eingangs- und Ausgangssignale  $x(t)$  bzw.  $y(t)$  beginnen die hieraus

resultierenden Funktionen  $x(i\omega)$ ,  $y(i\omega)$  und  $F(i\omega)$  von einer bestimmten Frequenz  $\omega_{\max}$  an zu oszillieren. Ein empirisches Kriterium für  $\omega_{\max}$  in Abhängigkeit von  $\Delta t$  wird in [50] angegeben:

$$\omega_{\max} < \frac{0,1 \cdot \pi}{\Delta t} \quad (\text{II.42})$$

In der hier vorliegenden Arbeit ist  $\Delta t$  durch die Aufzeichnungsgeschwindigkeit des Analog-Digital-Wandlers festgelegt und beträgt für alle Kurven

$$\Delta t = 0,328 \text{ sec} \quad (\text{II.43})$$

Damit sollte  $\omega_{\max}$  nicht größer als 0,95 [1/sec] sein. Tatsächlich liegt aber die Grenzfrequenz weit unterhalb dieser Schranke, wenn man berücksichtigt, daß der Frequenzgehalt  $|f_n(i\omega)|$  eines Impulses wegen Rundungsfehlern nur bis etwa 0,2 genau genug berechnet werden kann [41, 44]. Die Festlegung der Grenzfrequenz  $\omega_{\max}$  erfolgt ebenfalls mit dem Programm FOURIER-DIRECT [107].

## II.4 Versuchsdurchführung und Auswertung

### II.4.1 Versuchsanlage zur Bestimmung der Axialdispersion

Die in dieser Arbeit verwendete Versuchsanlage (Abb. 5.II) unterscheidet sich von der in [2] und [5] beschriebenen in den Abmessungen der Kolonne (siehe Tabelle 1,II) und in einer neuen Meßeinrichtung zur Untersuchung der Gasphase.

Zur Prüfung der Korrelationsgleichungen aus [5] für den relativen Gasanteil  $\epsilon_G$

$$\begin{aligned} \epsilon_G = 0,01 \left[ 8 \cdot \frac{\epsilon}{d_p} + 1,2 \cdot 10^{-2} d_t + 11 \left( \frac{v_F}{v_W} - 1 \right)^{1,25} - 2 + \right. \\ \left. + 4,45 u_{OG}^{0,66} \right] \cdot \left( \frac{\sigma_W}{\sigma_F} \right)^{1,8} \quad (16)^+ \end{aligned}$$

+ ) Die Gleichungsnummer bezieht sich auf die Originalarbeit und die in der Tabelle 6,II aufgeführten Variablen.

und den axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{aF}$  in der Flüssigphase

$$D_{aF}/v_F = 0,32(1 - \varepsilon) \cdot Re_{oF}^{0,73} \cdot Sc_F^{1,15} \left(\frac{u_{oG}}{u_{oF}}\right)^{0,47} \quad (45)^{+)}$$

wurden, wie dort angegeben, nach Injektierung von Salzsäure über Leitfähigkeitsmeßzellen Kontrollmessungen durchgeführt. Die anfallenden Daten wurden in einem Analog-Digital-Wandler auf Lochstreifen erfaßt<sup>++)</sup>. Die von BISCHOFF [6] angegebenen Bedingungen für die Entfernung der Meßzellen von Reaktoreingang und -ausgang sind auch in dieser Anlage eingehalten worden, so daß die Annahme eines unendlich langen Rohres gerechtfertigt ist.

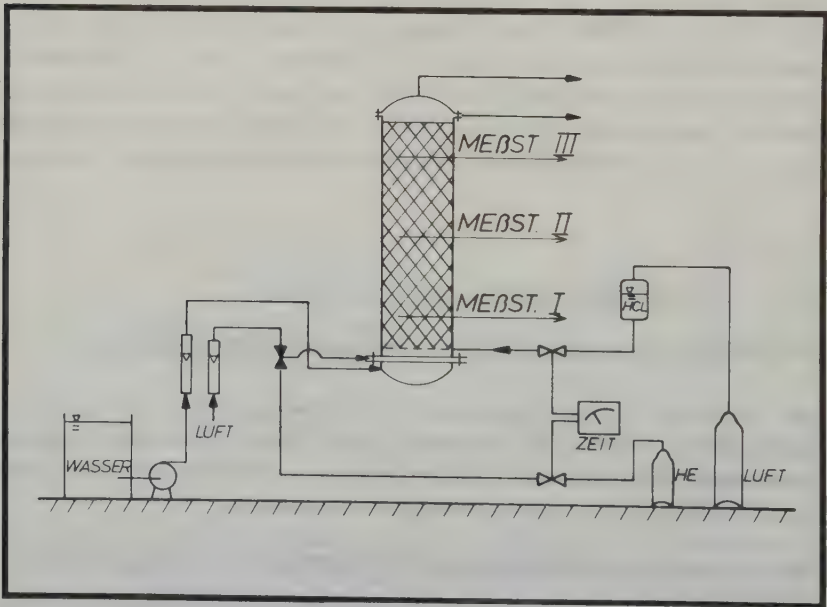


Abb. 5.II Versuchsanlage zur Messung der Axialdispersion der Flüssig- und Gasphase

- + ) Die Gleichungsnummer bezieht sich auf die Originalarbeit und die in der Tabelle 6,II aufgeführten Variablen.
- ++) Die Daten der Lochstreifen wurden mit Hilfe des Programms TPS [139] auf Magnetband gespeichert, nachdem sie mit dem gleichen Programm auf Fehlerfreiheit überprüft wurden.

Tabelle 1,II

|                                        |                    |                                  |
|----------------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| Innerer Kolonnendurchmesser            | 15,2               | cm                               |
| Höhe der Schüttung                     | 322                | cm                               |
| Abstand der Meßebenen vom Anströmboden | I 31               | cm                               |
|                                        | II 167             | cm                               |
|                                        | III 302,5          | cm                               |
| Anströmboden (Abb. 6.II)               | Düsenplatte<br>0,2 | mm                               |
| Füllkörper                             |                    |                                  |
| Material                               | Acidur-Steinzeug   |                                  |
| Abmessung                              | 10 x 10 x 1,8      | cm                               |
| spez. Gewicht                          | 2,31               | g/cm <sup>3</sup>                |
| Schüttgewicht                          | 80                 | kg/mol                           |
| spez. Oberfläche                       | 3,82               | cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> |
| Volumen                                | 19,73              | l                                |
| Volumen der leeren Kolonne             | 59,09              | l                                |
| Zwischenraumvolumen                    | 39,36              | l                                |
| Porosität                              | 0,6478             | -                                |

Da durch Messungen der Axialdispersion der Gasphase in Blasen-säulen eine Abhängigkeit der Rückvermischung von der Kolonnen-höhe gefunden [20] und ein ähnlicher, wenn auch nicht so stark ausgeprägter Einfluß bei Zweiphasenaufstromkolonnen zu vermuten war, wurde eine Meßeinrichtung entwickelt, die es erstens er-laubte, kontinuierlich Gasproben zu ziehen, ohne daß gleichzei-tig Flüssigkeit mitaustrat, und es zweitens ermöglichte, die Detektorstrecken auf allen Meßebenen mit gleichen Übergangs-eigenschaften auszulegen, um Verfälschungen zu vermeiden [73], und drittens die austretende Gasprobe im Vergleich zur Gesamt-gasmenge möglichst klein und konstant zu halten. Da die zweite Forderung bei einer nach dem Mammutpumpenprinzip arbeitenden Gas-entnahme nur schwer realisierbar ist, wurden in die Schüttung, verteilt über den Querschnitt, trichterförmige Entnahmestellen eingebaut (Abb. 7.II). Die Konzentrationsänderung eines Tracers wurde mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren gemessen. Der Gasstrom



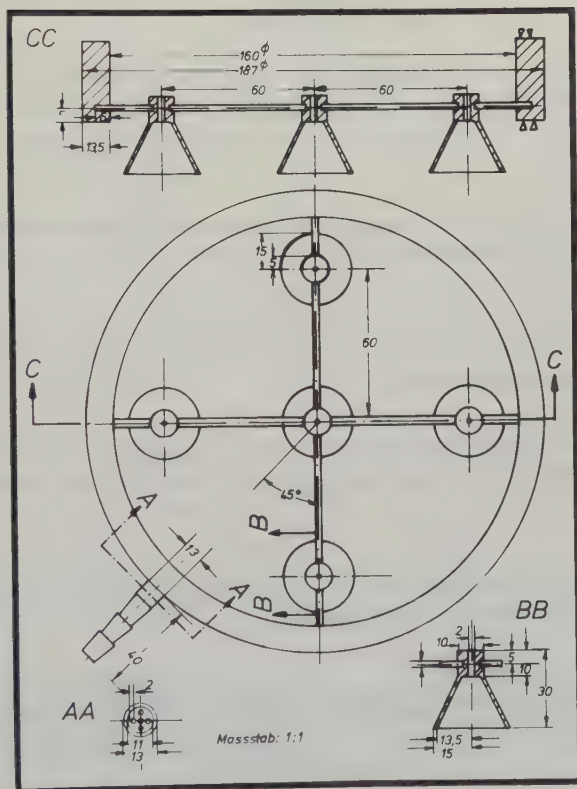


Abb. 7.II

## Gasentnahme

## II.4.2 Auswertung der Verweilzeitverteilungskurven nach dem Parsevalschen Theorem

Wie im Kap. II.2.4 begründet, werden die Parameter  $\tau$  und  $B_0$  nach der Parsevalschen Beziehung

$$\int_0^T [f(t)]^2 dt = \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} |f(i\omega)|^2 d\omega \quad (\text{II.44})$$

berechnet. Für das Dispersionsmodell lautet danach mit der komplexen Übertragungsfunktion

$$F_n(i\omega) = \exp \left[ \frac{1}{2} (B_0 - \sqrt{B_0^2 + 4B_0\tau i\omega}) Z + i\omega t_T \right] \quad (\text{II.45})$$

die Zielfunktion:

$$\phi(\underline{K}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} \left[ \left| x_n(i\omega) \right| \exp \left| \frac{y_n(i\omega) \exp}{x_n(i\omega) \exp} - F_n(i\omega)_{\text{ber}} \right| \right]^2 d\omega \quad (\text{II.46})$$

Die Aufspaltung der Gl. (II.46) in Real- und Imaginärteile in der normierten Form führt zu:

$$\begin{aligned} \phi(\underline{K}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\text{Re}[x(i\omega)]^2 + \text{Im}[x(i\omega)]^2}{\int_0^T x(t) dt^2} & \left\{ \left( \text{Re} \left[ \frac{y_n(i\omega)}{x_n(i\omega)} \right] - \text{Re}[F_n(i\omega)] \right)^2 \right. \\ & \left. + \left( \text{Im} \left[ \frac{y_n(i\omega)}{x_n(i\omega)} \right] - \text{Im}[F_n(i\omega)] \right)^2 \right\} d\omega \end{aligned} \quad (\text{II.47})$$

mit

$$\text{Re} \left[ \frac{y_n(i\omega)}{x_n(i\omega)} \right] = \left( \frac{\text{Re}_x \cdot \text{Re}_y + \text{Im}_x \cdot \text{Im}_y}{\text{Re}_x^2 + \text{Im}_x^2} \right) \cdot \frac{\int_0^T x(t) dt}{\int_0^T y(t) dt} \quad (\text{II.48})$$

und

$$\text{Im} \begin{bmatrix} y_n(i\omega) \\ x_n(i\omega) \end{bmatrix} = \left( \frac{\text{Re}_x \cdot \text{Im}_y - \text{Im}_x \cdot \text{Re}_y}{\text{Re}_x^2 + \text{Im}_x^2} \right) \cdot \frac{\int_0^T x(t) dt}{\int_0^T y(t) dt} \quad (\text{II.49})$$

Zur Berechnung der einzelnen Real- und Imaginärteile wurden die experimentell vorliegenden diskreten Verteilungsfunktionen im Programm FOURIER-DIRECT [107] durch eine Rechteckformel

$$\text{Re} = \int_0^T f(t) \cos \omega t \, dt \approx \Delta t \sum_{k=1}^n f(k \Delta t) \cos \omega k \Delta t$$

$$\text{Im} = \int_0^T f(t) \sin \omega t \, dt \approx \Delta t \sum_{k=1}^n f(k \Delta t) \sin \omega k \Delta t$$

und im Programm FOURIER-MARQUARDT (siehe Blockschema zum Programm FOURIER-MARQUARDT [32, 128]) durch eine parabolische Form

$$\text{Re} = \int_0^T f(t) \cos \omega t \, dt \approx \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \left( -\frac{A_j}{\omega} + \frac{2C_j}{\omega^3} \right) \sin \omega t_j - \frac{B_j}{\omega^2} \cos \omega t_j \right\}$$

$$\text{Im} = \int_0^T f(t) \sin \omega t \, dt \approx \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \left( -\frac{A_j}{\omega} + \frac{2C_j}{\omega^3} \right) \cos \omega t_j + \frac{B_j}{\omega^2} \sin \omega t_j \right\}$$

$$\text{mit } A_j = a_j - a_{j-1}$$

$$B_j = b_j - b_{j-1}$$

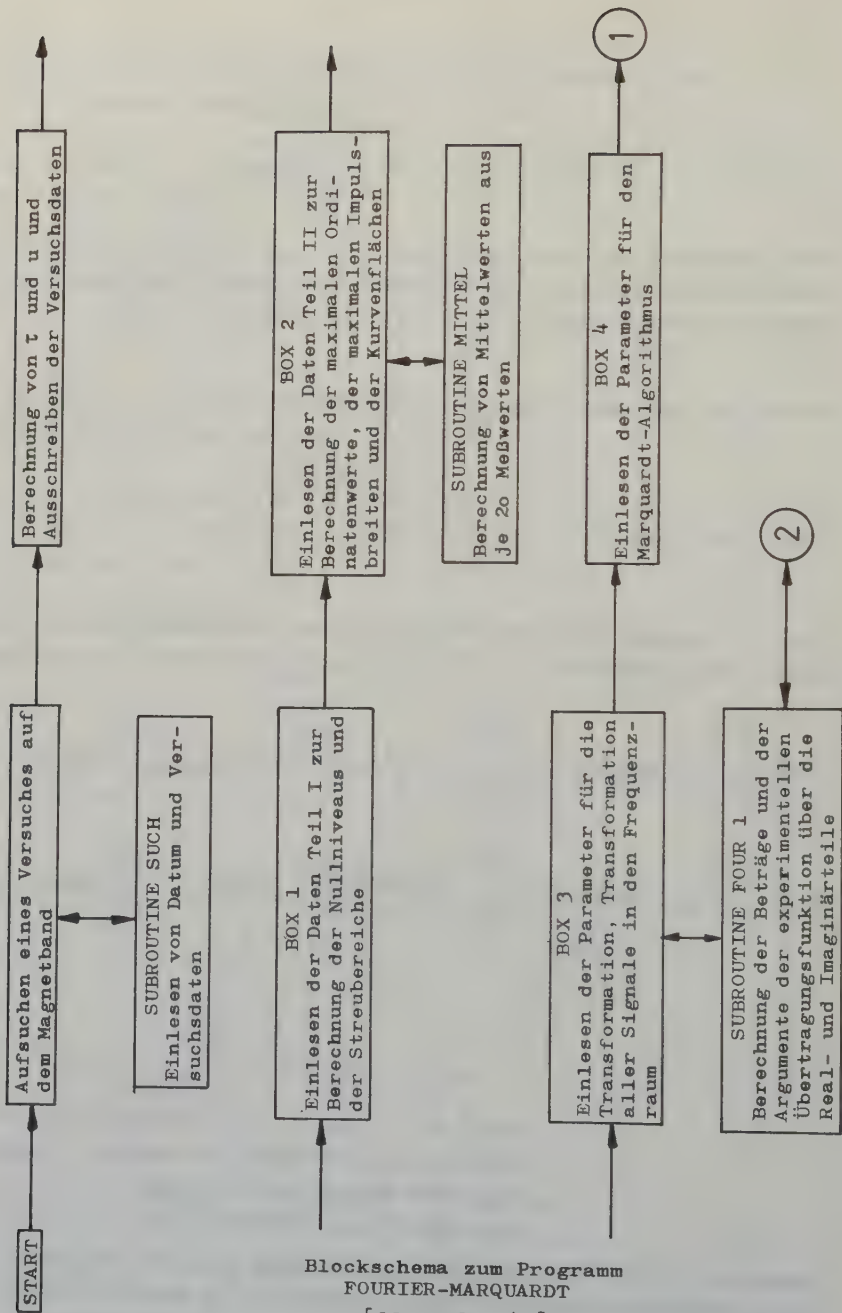
$$C_j = c_j - c_{j-1}$$

wobei  $a_j$ ,  $b_j$  und  $c_j$  die Koeffizienten der parabolischen Näherung im Segment  $j$  sind.

$t_j$  = Zeit am Anfang des Segments  $j$

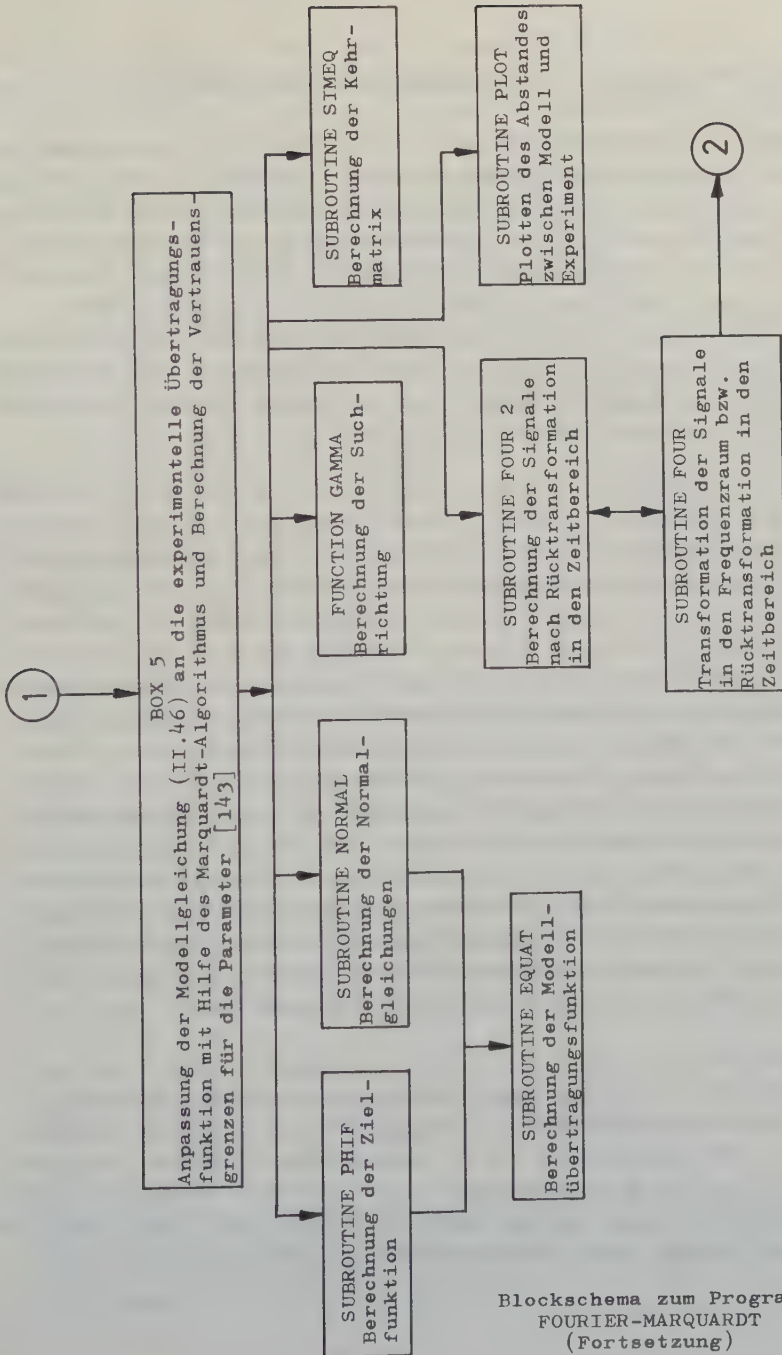
$n$  = Anzahl der Stützstellen

angenähert (die Auswertung der Experimente erfolgte im wesentlichen nach dem Programm FOURIER-MARQUARDT, da hierbei statistische Aussagen über die Parameter berechnet werden konnten).



Blockschema zum Programm  
FOURIER-MARQUARDT

[32, 128, 143]



Blockschema zum Programm  
FOURIER-MARQUARDT  
(Fortsetzung)

#### II.4.3 Verweilzeit und Dispersion der Flüssigphase

Das hydrodynamische Verhalten der kontinuierlichen flüssigen Phase einer Zweiphasenaufstromkolonne, charakterisiert durch die Verweilzeit  $\tau_F$  und den Mischkoeffizienten  $D_{aF}$ , sollte nach dem Dispersionsmodell auf stochastischen Ausbreitungsvorgängen beruhen. Bei nicht zu großen Teilschritten des Konzentrationsausgleichs erhält man als Lösung der Differentialgleichung Gl. (II.3) eine Normalverteilungskurve, die z.B. durch das erste und zweite Moment vollständig beschrieben und so eine Beziehung zwischen der experimentellen Impulsbefragung und der berechneten VWZ-Verteilungsfunktion hergestellt wird.

Auf dieser Grundlage wurden bisher [1 - 6] Kenngrößengleichungen für die Parameter  $\tau_F$  und  $D_{aF}$  aufgestellt. Wie aber aus den Abbildungen 3.II und 4.II ersichtlich ist, wird die Normalverteilung, sei es durch Meßungenauigkeit oder Driften der Instrumente, nur angenähert erreicht. Deshalb lassen sich, wie in Kap. II.2 untersucht, einerseits die Parameter des Zweiphasenreaktors nur sehr ungenau über Momentenmethoden berechnen. Insbesondere können durch nicht geschlossene Impulsfunktionen, das sind solche Verteilungskurven, die durch Driften der Meßinstrumente, durch zu geringe Empfindlichkeit gegenüber den Meßgrößen usw. nicht wieder zur Ausgangsnullinie zurückkehren, die Berechnungen erheblich verfälscht werden. Andererseits könnten aber auch die Abweichungen von der Normalverteilungskurve signifikante Eigenschaften sein, die durch Mechanismen wie Adsorptionsvorgängen an den porösen Füllkörpern hervorgerufen werden. In früheren Arbeiten [6] wurde festgestellt, daß diese Interpretation für die Zweiphasenaufstromkolonne nicht relevant ist.

Damit stellt sich die Frage, inwieweit die bisher berechneten Korrelationsbeziehungen zwischen den beiden Parametern  $\tau_F$  und  $D_{aF}$  und den Grundgrößen wie Strömungsgeschwindigkeit, Zähigkeit usw. durch die Momentenmethode verfälscht wurden. Deshalb sollten neue Messungen mit vollentsalztem Wasser und Luft (Serie 500) in der in Kap. II.4.1 beschriebenen Apparatur zeigen, ob sich

mittlere Verweilzeit und Dispersion nach den Gleichungen (16) und (45) (Seite 31 bzw. 32) genügend genau vorausberechnen lassen. Die Tabellen 2,II und 3,II zeigen den Versuchsbereich und die sowohl nach der Gl. (II.18) (Berechnung aus dem ersten und zweiten Moment<sup>+</sup>) als auch nach dem Parsevalschen Theorem Gl. (II.38) berechneten Parametern  $\tau_F$  und  $D_{aF}$ .

Die Auswertung der Versuche der Serie 500 ergab,

- 1) daß die mittlere Verweilzeit  $\tau_F$  sich mit Hilfe der Gleichung (16, Seite 31)

$$\tau_{F,ber} = \frac{H \cdot (\epsilon - \epsilon_G)}{u_{oF}} = \frac{H \cdot \epsilon_F}{u_{oF}} \quad (II.50)$$

genügend genau vorausberechnen läßt, wobei sowohl für  $\tau_{F,M}$  als auch für  $\tau_{F,P}$  (Abb. 8.II und 9.II) etwa gleich gute Ergebnisse erhalten wurden.

- 2) daß die Hypothese, nach der die Mischkoeffizienten der Serie 500 der gleichen Grundgesamtheit angehören wie diejenigen, die der Regressionsgleichung (45, Seite 32) zugrunde lagen, für eine Signifikanzzahl von  $\alpha = 0,2$  für beide Auswertungsmethoden verworfen werden mußte. Aus diesem Ergebnis läßt sich deshalb folgern, daß sich die Rückvermischung durch neue Variabilitäten wie Kolonnendurchmesser, höhere Gas- und Flüssigkeitgeschwindigkeiten oder durch die bisher als nicht-signifikant verworfene Höhenabhängigkeit, wie sie z.B. in Blasensäulen auftritt [20, 93], geändert hat. Damit wird auch das unter Punkt 3) erhaltene Ergebnis erklärt, nämlich
- 3) daß die nach der Momentenmethode und der Parsevalschen Beziehung berechneten Mischkoeffizienten der Serie 500 sich mit der Gl. (45) nicht vorausberechnen ließen,

---

+) Die Berechnung der Parameter nach Gl. (II.18) erfolgte nach dem in [5] beschriebenen Programm, das lediglich für die Rechenanlage CDC 3300 in FORTRAN IV umgeschrieben und durch eine Plotteroutine zum Zeichnen der experimentellen VWZ-Verteilungskurven erweitert wurde [129].

| u <sub>oG</sub><br>[cm/sec] | 0,22                        |        | 0,85                        |                              | 1,46           |                | 2,08           |                | 2,71           |                | 3,33           |                |
|-----------------------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                             | u <sub>oF</sub><br>[cm/sec] | M.-St. | τ <sub>M</sub> <sup>+</sup> | τ <sub>P</sub> <sup>++</sup> | τ <sub>M</sub> | τ <sub>P</sub> | τ <sub>M</sub> | τ <sub>P</sub> | τ <sub>M</sub> | τ <sub>P</sub> | τ <sub>M</sub> | τ <sub>P</sub> |
|                             |                             |        |                             |                              |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 0,49                        |                             | 1-2    | +++)                        | —                            | 361,1          | 354,3          | —              | 343,9          | 333,1          | 331,0          | 334,9          | 316,0          |
|                             |                             | 2-3    | —                           | —                            | 345,7          | 342,2          | —              | 327,8          | 328,2          | 324,2          | 316,2          | 303,4          |
|                             |                             | 1-3    | —                           | —                            | 353,5          | 348,2          | —              | 335,9          | 330,7          | 328,0          | 325,1          | 309,8          |
| 1,2                         |                             | 1-2    | 161,2                       | 156,4                        | 159,3          | 151,6          | 150,5          | 145,7          | 143,0          | 140,5          | 138,9          | 134,9          |
|                             |                             | 2-3    | 153,1                       | 150,8                        | 143,6          | 144,2          | 141,4          | 137,2          | 136,6          | 134,6          | 129,9          | 125,8          |
|                             |                             | 1-3    | 157,1                       | 153,7                        | 151,5          | 147,7          | 146,0          | 141,3          | 139,8          | 137,7          | 134,5          | 130,3          |
| 1,48                        |                             | 1-2    | —                           | —                            | 111,1          | 108,0          | 111,9          | 107,8          | 106,5          | 102,9          | 103,8          | 101,5          |
|                             |                             | 2-3    | —                           | —                            | 119,1          | 114,1          | 115,8          | 112,4          | 108,4          | 105,9          | 108,4          | 103,4          |
|                             |                             | 1-3    | —                           | —                            | 115,1          | 111,3          | 113,8          | 110,2          | 107,5          | 104,5          | 106,1          | 102,5          |
| 4,04                        |                             | 1-2    | 50,5                        | 47,5                         | 47,9           | 45,2           | 48,3           | 44,4           | 44,9           | 41,9           | 42,4           | 40,5           |
|                             |                             | 2-3    | 45,3                        | 45,7                         | 43,3           | 42,9           | 40,7           | 42,1           | 40,6           | 40,4           | 39,8           | 39,0           |
|                             |                             | 1-3    | 47,9                        | 46,6                         | 45,6           | 44,0           | 44,7           | 43,3           | 42,7           | 41,2           | 41,1           | 39,8           |

Tabelle 2,II Mittlere Verweilzeiten der Serie 500

+) Index M: aus Momenten berechnet  
 ++ Index P: nach Parseval-Theorem berechnet  
 +++ Versuche nicht auswertbar

| $\frac{u_{OG}}{u_{OF}}$<br>[cm/sec] |        | 0,22    |                | 0,85      |           | 1,46      |           | 2,08      |           | 2,71      |           | 3,33      |           |
|-------------------------------------|--------|---------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                                     |        | $D_a^+$ | $D_{a,P}^{++}$ | $D_{a,M}$ | $D_{a,P}$ | $D_{a,M}$ | $D_{a,P}$ | $D_{a,M}$ | $D_{a,P}$ | $D_{a,M}$ | $D_{a,P}$ | $D_{a,M}$ | $D_{a,P}$ |
| 0,49                                | M.-St. |         |                |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|                                     | 1-2    | +++)    | —              | 7,76      | 6,65      | —         | —         | 5,66      | 6,53      | 9,37      | 8,61      | 9,01      | 7,34      |
|                                     | 2-3    | —       | —              | 5,31      | 5,82      | —         | —         | 12,21     | 7,23      | 5,42      | 5,02      | 3,72      | 6,10      |
|                                     | 1-3    | —       | —              | 6,60      | 6,20      | —         | —         | 8,87      | 6,77      | 7,46      | 6,85      | 6,49      | 6,72      |
| 1,2                                 | 1-2    | 9,99    | 4,47           | 11,50     | 7,39      | 20,79     | 8,91      | 7,96      | —         | 11,42     | 8,38      | 12,67     | 10,33     |
|                                     | 2-3    | —       | 1,28           | 0,88      | 2,16      | 5,64      | 3,26      | 4,48      | —         | 2,43      | 3,45      | 4,55      | 3,56      |
|                                     | 1-3    | 4,80    | 2,94           | 6,79      | 4,87      | 13,75     | 6,33      | 6,32      | —         | 7,26      | 6,65      | 8,93      | 7,10      |
| 1,48                                | 1-2    | —       | —              | 9,19      | 5,71      | 11,13     | 6,53      | 15,77     | 7,59      | 8,56      | 7,57      | 14,66     | 8,08      |
|                                     | 2-3    | —       | —              | —         | 4,13      | —         | 4,68      | 6,88      | 5,55      | —         | 5,03      | 7,42      | 5,75      |
|                                     | 1-3    | —       | —              | —         | 5,08      | —         | 5,48      | 11,28     | 6,52      | —         | 6,25      | 11,03     | 6,96      |
| 4,04                                | 1-2    | —       | 10,23          | 24,10     | 12,44     | —         | 11,56     | 6,76      | 13,27     | 48,49     | 14,89     | 58,12     | 16,86     |
|                                     | 2-3    | 19,58   | 3,29           | —         | 3,62      | 36,82     | 4,36      | —         | 4,71      | —         | 5,72      | —         | 5,98      |
|                                     | 1-3    | 1,15    | 7,02           | —         | 8,38      | 1,05      | 8,25      | —         | 9,40      | 7,92      | 10,72     | 0,62      | 11,83     |

Tabelle 3, II Mischkoeffizienten der Serie 500

+) Index M: aus Momenten berechnet  
 ++) Index P: nach Parseval-Theorem berechnet  
 +++) Versuche nicht auswertbar

- 4) daß die Momentenmethode bei etwa 1/3 der Versuche versagte, weil sich negative oder sinnlos hohe Mischkoeffizienten ergaben,
- 5) daß der Standardfehler der Mischkoeffizienten  $D_{a,M}$  etwa 3,7-mal so hoch wie für die  $D_{a,P}$ -Werte<sup>+) (s( $D_{a,M}/\sqrt{V_F}$ ) =  $1,11 \cdot 10^3$ ; s( $D_{a,P}/\sqrt{V_F}$ ) =  $2,97 \cdot 10^2$ ) war. Ein F-Test mit  $\alpha = 0,2$  ergab Signifikanz.</sup>
- 6) daß aufgrund der Korrelation der Grundgrößen  $u_F$ ,  $u_G$  und  $L$  mit den Mischkoeffizienten  $D_{a,P}$  mit Hilfe des Korrelations- und Regressionsprogramms CRRG [91] ein mit 95%iger Wahrscheinlichkeit signifikanter Einfluß der Meßstrecken auf die Rückvermischung festgestellt wurde, insofern als die Dispersion im unteren Teil der Kolonne deutlich größer ist als im oberen Teil. Wie die Tabelle 3,II zeigt, liegen die Meßergebnisse für die Gesamthöhe der Kolonne zwischen den beiden Werten des unteren und oberen Abschnitts der Schüttung und geben den mittleren oder "integralen" Vorgang der Vermischung wieder. Eine Korrelation zwischen  $L$  und  $u_G$  bzw.  $u_F$  besteht nicht. Dieses Ergebnis, daß nämlich die Kolonnenhöhe einen Einfluß auf die Vermischung ausübt, steht im Widerspruch zu früheren Untersuchungen [2, 5], bei denen dieser Effekt durch die Ungenauigkeit der Auswertung über die Momente (siehe Punkt 4) als nicht signifikant verworfen wurde. Bei **Blasensäulen wurde** ebenfalls eine Höhenabhängigkeit der Axialmischung gemessen [93], die durch Rezirkulation im oberen Teil der Kolonne zunahm.

+) Die Mischkoeffizienten  $D_{a,M}$  wurden nach [5] aus der Beziehung

$$D_{a,M} = \frac{u_F \cdot L}{Bo_{F,M}}$$

mit  $u_F = u_{oF}/\epsilon_F$ , die Mischkoeffizienten  $D_{a,P}$  dagegen aus der Gleichung

$$D_{a,P} = L^2 / (\tau_{F,P} \cdot Bo_{F,P})$$

erhalten.

Für Mischkoeffizienten berechnet nach

$$D'_{a,M} = L^2 / (\tau_{F,M} \cdot Bo_{F,M})$$

verbesserte sich der Standardfehler, wie nach 1) zu erwarten, nur auf  $s'(D_{a,M}/\sqrt{V_F}) = 9,46 \cdot 10^2$ .

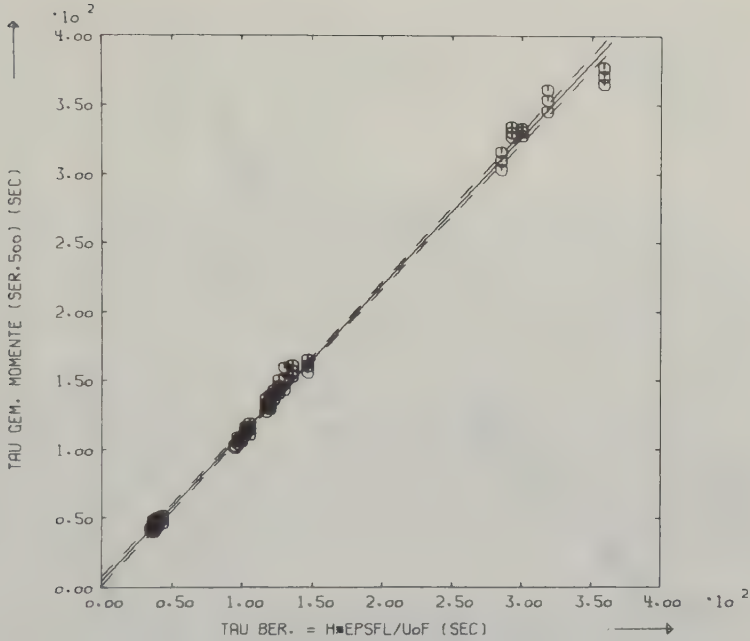


Abb. 8.II Korrelation der mittleren VWZ aus der Momentenmethode (Serie 500)

$$\tau_{F,M} = 4,80 + 1,07 \cdot \tau_{F,ber}$$

— Regressionslinie

--- Vertrauensbereich für Regressionsgleichung  
( $\alpha = 0,005$ ;  $t = 2,66$ )

$$s_{\tau_{F,M}} = 103,7$$

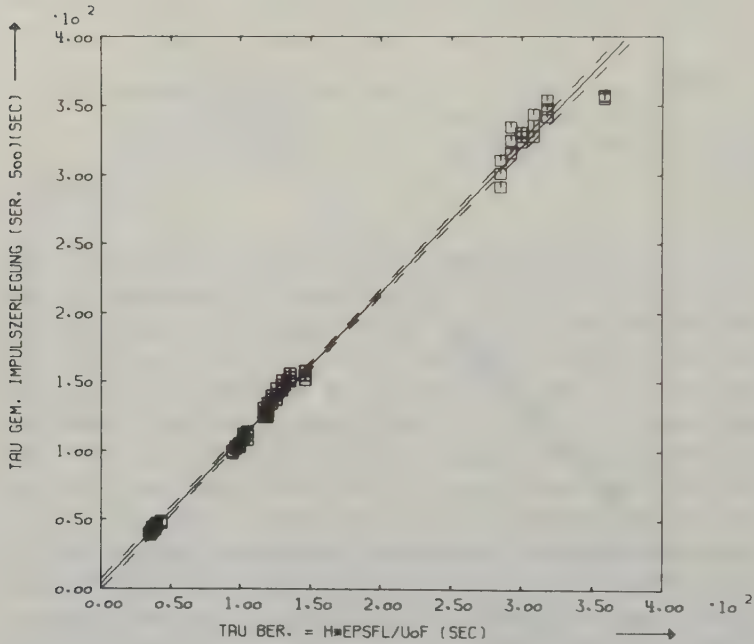


Abb. 9.II Korrelation der mittleren VWZ aus dem Parseval-Theorem (Serie 500)

$$\tau_{F,P} = 3,58 + 1,06 \cdot \tau_{F,ber}$$

— Regressionslinie

--- Vertrauensbereich für Regressionsgleichung  
( $\alpha = 0,005$ ;  $t = 2,66$ )

$$s_{\tau_{F,P}} = 106,3$$

Die unter den Punkten 4) bis 6) aufgeführten Ergebnisse machten die Diskrepanz zwischen den Auswertmethoden nach den Zielfunktionen Gl. (II.18) und Gl. (II.38) so deutlich, daß diese beiden Methoden mit der Methode der Anpassung der Ausgangssignale im Zeitbereich (Gl. (II.6)) verglichen wurden, um eine Vorstellung über die Genauigkeit zu gewinnen.

Die beiden Tabellen 4,II und 5,II zeigen die vergleichende Gegenüberstellung einiger wahllos herausgegriffener Versuche, die nach den Beziehungen Gl. (II.6) (Anpassung der Ausgangssignale im Zeitbereich<sup>+) [138], Gl. (II.18) (Berechnung aus dem ersten und zweiten Moment) und Gl. (II.38) (Anpassung über die Parseval-Beziehung) ausgewertet wurden. Da bei der Anpassung im Zeitbereich keine Transformation der Versuchswerte erfolgt, wurden für den Vergleich mit den beiden anderen Methoden die aus der Zielfunktion Gl. (II.6) berechneten Parameter als "beste" Parameter angesehen. Die prozentualen Abweichungen hinter den Parameterwerten beziehen sich daher auf die über die Verteilungsfunktion bestimmten Parameter.</sup>

In völliger Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen in Kap. II.2 und mit Untersuchungen an Destillationskolonnen [155, 156] weichen die Ergebnisse aus der Momentenmethode am stärksten von den "besten" Parametern ab. Der Unterschied in der aus dem ersten Moment berechneten Verweilzeit  $\tau_F$  ist allerdings relativ gering, weil der Gewichtungsfaktor  $t$  noch nicht gravierend ist. Dagegen zeigt sich bei den axialen Mischkoeffizienten  $D_{aF}$ , daß mit der Momentenmethode sogar negative und darüber hinaus bei fast allen Versuchen sehr hohe Zahlenwerte berechnet wurden, die einerseits physikalisch sinnlos sind und andererseits als Maß für die Vermischung in diesem System nicht existieren können [147]. Bei einigen Versuchen weichen auch die aus der Parseval-Beziehung berechneten Parameterwerte deutlich von denjenigen aus der Verteilungsfunktion ab. Eine genauere Analyse ergab, daß

---

+) Hierbei wurde die 2. Methode von POWELL [31] verwendet, da die Konvergenz beim Marquardt-Algorithmus zu langsam war.

hier offensichtlich der Frequenzgehalt des Eingangssignals nicht systemspezifisch war, was auch zu Konvergenzschwierigkeiten bei der Fehlerminimierung führte<sup>+)</sup>. Diese Versuche wurden bei der weiteren Diskussion der Ergebnisse eliminiert.

| Nr.                      | 1. Meßstrecke      |         |      |          |       | 2. Meßstrecke |         |      |          |      | 3. Meßstrecke |         |      |          |      |        |         |  |          |
|--------------------------|--------------------|---------|------|----------|-------|---------------|---------|------|----------|------|---------------|---------|------|----------|------|--------|---------|--|----------|
|                          | Vert.-             | Momente |      | Parseval | fkt.  | Vert.-        | Momente |      | Parseval | fkt. | Vert.-        | Momente |      | Parseval | fkt. | Vert.- | Momente |  | Parseval |
|                          | %                  | %       | %    | %        |       | %             | %       | %    | %        |      | %             | %       | %    | %        |      |        |         |  |          |
| Verweilzeit $\tau$ [sec] |                    |         |      |          |       |               |         |      |          |      |               |         |      |          |      |        |         |  |          |
| Flussigphase 151         |                    |         |      |          |       |               |         |      |          |      |               |         |      |          |      |        |         |  |          |
|                          | Z = 0,38           |         |      |          |       | Z = 0,62      |         |      |          |      | Z = 1,00      |         |      |          |      |        |         |  |          |
| 26                       | 33,62              | 35,25   | +4,8 | 34,73    | +3,3  | 48,48         | 49,88   | +2,9 | 49,7     | +2,5 | 83,32         | 85,13   | +2,2 | 84,49    | +1,4 |        |         |  |          |
| 35                       | 25,75              | 28,17   | +9,4 | 27,11    | +5,3  | 36,03         | 38,45   | +6,7 | 37,48    | +4,0 | 63,26         | 66,62   | +5,3 | 64,72    | +2,3 |        |         |  |          |
| 69                       | 24,04              | 23,25   | -3,3 | 25,79    | +7,3  | 36,77         | 38,12   | +3,7 | 38,47    | +4,6 | 62,61         | 61,37   | -2,0 | 64,41    | +2,9 |        |         |  |          |
| 826                      | 10,05              | 10,42   | +3,7 | 11,44    | +13,8 | 21,39         | 23,46   | +9,7 | 23,41    | +9,4 | 33,04         | 33,89   | +2,6 | 34,32    | +3,9 |        |         |  |          |
|                          | Eigene Messungen I |         |      |          |       |               |         |      |          |      |               |         |      |          |      |        |         |  |          |
|                          | Z = 0,50           |         |      |          |       | Z = 0,50      |         |      |          |      | Z = 1,00      |         |      |          |      |        |         |  |          |
| 512                      | 77,38              | 71,91   | -7,1 | 70,26    | -9,2  | 65,24         | 67,89   | +4,1 | 67,28    | +3,1 | 145,26        | 139,80  | -3,8 | 137,68   | -5,2 |        |         |  |          |
| 517                      | 26,33              | 24,08   | -8,6 | 22,59    | -14,2 | 21,13         | 21,51   | +1,8 | 21,43    | +1,4 | 47,86         | 45,59   | -4,7 | 44,02    | -8,0 |        |         |  |          |
| 528                      | 61,18              | 65,27   | +6,7 | 62,43    | +2,0  | 61,56         | 64,59   | +4,9 | 63,15    | +2,6 | 124,37        | 129,85  | +4,4 | 125,87   | +1,2 |        |         |  |          |
| 533                      | 47,41              | 50,89   | +7,3 | 49,20    | +3,8  | 48,23         | 50,73   | +5,2 | 50,06    | +3,8 | 97,50         | 101,62  | +4,2 | 99,36    | +1,9 |        |         |  |          |

Tabelle 4,II Vergleich von Auswertmethoden für  $\tau_F$

Aus den theoretischen Überlegungen (Kap. II.2) und deren experimentellen Beweis muß gefolgert werden, daß die Momentenmethode zwar zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit  $\tau_F$ , nicht aber für die der axialen Vermischung  $D_{aF}$  geeignet ist. Deshalb

<sup>+) Nicht zu übersehen ist allerdings der von der Momentenmethode über die Parseval-Beziehung bis hin zur Anpassung im Zeitbereich im Mittel um den Faktor 10 anwachsende Rechenaufwand, weshalb eine Bestimmung der Parameter nach letzterer Methode unterbleiben mußte.</sup>

| Nr                                                                        | 1. Meßstrecke      |        |        |          |       |  | 2. Meßstrecke  |       |        |          |       |  | 3. Meßstrecke  |       |        |          |       |  |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------|--------|----------|-------|--|----------------|-------|--------|----------|-------|--|----------------|-------|--------|----------|-------|--|
|                                                                           | Vert.- Momente     |        |        | Parseval |       |  | Vert.- Momente |       |        | Parseval |       |  | Vert.- Momente |       |        | Parseval |       |  |
|                                                                           | fkt.               | %      |        | fkt.     | %     |  | fkt.           | %     |        | fkt.     | %     |  | fkt.           | %     |        | fkt.     | %     |  |
|                                                                           |                    |        |        |          |       |  |                |       |        |          |       |  |                |       |        |          |       |  |
| Axialer Mischkoeffizient $D_a$ [cm <sup>2</sup> /sec]<br>Flüssigphase [5] |                    |        |        |          |       |  |                |       |        |          |       |  |                |       |        |          |       |  |
|                                                                           | Z = 0,38           |        |        |          |       |  | Z = 0,62       |       |        |          |       |  | Z = 1,00       |       |        |          |       |  |
| 26                                                                        | 1,87               | 2,73   | +46,0  | 1,79     | -4,3  |  | 2,56           | 3,22  | +25,8  | 2,5      | -2,34 |  | 2,22           | 3,01  | +35,6  | 2,18     | -1,8  |  |
| 35                                                                        | 3,88               | 7,15   | +84,3  | 3,67     | -5,4  |  | 5,52           | 8,10  | +46,7  | 4,63     | -16,1 |  | 4,75           | 7,71  | +62,3  | 5,03     | +5,9  |  |
| 69                                                                        | 5,73               | -24,24 | ·1     | 5,28     | -7,9  |  | 6,25           | 3,9   | -37,6  | 5,97     | -4,5  |  | 5,97           | -6,65 | ·1     | 5,8      | -2,9  |  |
| 826                                                                       | 17,17              | -8,16  | ·1     | 5,64     | -67,1 |  | 22,06          | 20,19 | -8,5   | 19,79    | -10,3 |  | 15,8           | 7,31  | -53,7  | 14,81    | -6,3  |  |
|                                                                           | [eigene Messungen] |        |        |          |       |  |                |       |        |          |       |  |                |       |        |          |       |  |
|                                                                           | Z = 0,50           |        |        |          |       |  | Z = 0,50       |       |        |          |       |  | Z = 1,00       |       |        |          |       |  |
| 512                                                                       | 5,32               | 7,96   | +49,6  | 7,99     | +50,2 |  | 3,6            | 4,48  | +24,4  | 3,4      | -5,6  |  | 4,75           | 6,32  | +33,1  | 5,81     | +22,3 |  |
| 517                                                                       | 7,60               | 24,10  | +217,1 | 12,44    | +63,7 |  | 3,67           | -     | -      | 3,62     | -1,4  |  | 6,41           | -     | -      | 8,38     | +30,7 |  |
| 528                                                                       | 3,95               | 8,04   | +103,5 | 3,83     | -3,0  |  | 2,99           | 6,48  | +116,7 | 2,9      | -3,0  |  | 3,55           | 7,26  | +104,5 | 3,47     | -2,3  |  |
| 533                                                                       | 8,5                | 14,66  | +72,5  | 8,08     | -4,9  |  | 6,00           | 7,42  | +23,7  | 5,75     | -4,2  |  | 7,13           | 11,03 | +54,7  | 6,96     | -2,4  |  |

Tabelle 5,II Vergleich von Auswertmethoden für  $D_{aF}$

wurden alle Versuche früherer Arbeiten [3, 5] nach dem in Kap. II.4.2 beschriebenen Parsevalschen Theorem erneut ausgewertet und  $\tau_F$  und  $D_{aF}$  mit den Grundgrößen  $L$ ,  $d_t$ ,  $d_p$ ,  $u_{oG}$ ,  $u_{oF}$ ,  $\epsilon$  und  $v_F$  (Tabelle 6,II) korreliert.

| Schüttung                  | H<br>[cm] | L <sub>I-II</sub><br>[cm] | L <sub>II-III</sub><br>[cm] | L <sub>I-III</sub><br>[cm] | d <sub>p</sub><br>[cm] | d <sub>t</sub><br>[cm] | ε      | V <sub>F</sub><br>[cm <sup>2</sup> /sec] | u <sub>OG</sub><br>[cm/sec] | u <sub>OF</sub><br>[cm/sec] | σ <sub>F</sub><br>[dyn/cm] | u <sub>OF</sub><br>für D <sub>AF</sub><br>[cm/sec] |
|----------------------------|-----------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|--------|------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------|
| Glaskugeln<br>[5]          | 314       | 62                        | 100                         | 162                        | 2                      | 30,5                   | 0,402  | 0,01                                     | ≤3,6                        | ≤2,47                       | 72                         | ≤2,47                                              |
| Steinzeug-<br>kugeln [5]   | 295       | -                         | -                           | -                          | 1,2                    | 14                     | 0,41   | 0,01                                     | ≤5,6                        | 0                           | 72                         | -                                                  |
| Porzellan-<br>zylinder [5] | 295       | -                         | -                           | -                          | 1x2                    | 14                     | 0,41   | 0,01                                     | ≤5,6                        | 0                           | 72                         | -                                                  |
| Raschigringe<br>(Glas) [5] | 144       | -                         | -                           | -                          | 1,15                   | 15                     | 0,61   | 0,01                                     | ≤6,0                        | ≤4,0                        | 72                         | -                                                  |
| dto. (Stein-<br>zeug) [5]  | 314       | 62                        | 100                         | 162                        | 1                      | 30,5                   | 0,67   | 0,01<br>0,014<br>0,018                   | ≤4,0                        | ≤1,48                       | 72                         | ≤1,48                                              |
| dto. [5]                   | 295       | -                         | -                           | -                          | 1                      | 14                     | 0,67   | 0,01<br>0,014<br>0,018                   | ≤5,6                        | 0                           | 72                         | -                                                  |
| dto. [3]                   | 259       | -                         | -                           | 259                        | 1,6                    | 19                     | 0,626  | 0,01                                     | ≤1,58                       | ≤0,882                      | 72                         | ≤0,882                                             |
| dto. [diese<br>Arbeit]     | 322,5     | 136                       | 135,5                       | 271,5                      | 1                      | 15,2                   | 0,6478 | 0,01                                     | ≤3,33                       | ≤4,04                       | 72                         | ≤4,04                                              |

Tabelle 6, II Grundgrößen für Korrelationsgleichungen

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- 1) Die mittlere Verweilzeit  $\tau_F$  der Flüssigphase läßt sich für alle Versuche, ausgewertet nach der Momentenmethode und der Parsevalschen Beziehung, über

$$\tau_{F,ber} = \frac{H \cdot (\epsilon - \epsilon_G)}{u_{oF}} \quad (II.50)$$

mit der von HEILMANN [5] aufgestellten Gleichung für  $\epsilon_G$

$$\begin{aligned} \epsilon_G = & 0,01 \left[ 8 \cdot \frac{\epsilon}{d_p} + 1,2 \cdot 10^{-2} d_t + 11 \left( \frac{v_F}{v_W} - 1 \right)^{5/4} - \right. \\ & \left. - 2 + 4,45 u_{oG}^{2/3} \right] \cdot \left( \frac{\sigma_W}{\sigma_F} \right)^{1,8} \end{aligned} \quad (16)$$

vorausberechnen, wie die Abbildungen 10.II und 11.II zeigen. Damit wird die in [5] beschriebene Methodik zur Messung des relativen Gasvolumenanteils  $\epsilon_G$  mit der Überlauf-, Umlauf- und Durchstrahlungsmethode und die Unterteilung in einen statischen und dynamischen Gasvolumenanteil durch die Impulsmethode bestätigt.

- 2) Die bei der Serie 500 mit der Höhe abnehmende Rückvermischung konnte für jede Versuchsreihe früherer Arbeiten [3, 5] (Tabelle 6,II) insofern nicht bestätigt werden, als hier die axialen Mischkoeffizienten mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% zunahmen. Dieses Ergebnis läßt auf einen Einfluß des Kolonnendurchmessers  $d_t$  schließen, der auch in Blasensäulen gefunden wurde [148].
- 3) Bemerkenswert für alle Versuchsreihen einschließlich der Serie 500 ist, daß relativ große Streuungen nicht nur innerhalb der Versuchsserien, sondern auch bei Wiederholungsversuchen auftreten, die nicht auf die Auswertmethode und mit großer Wahrscheinlichkeit auch nicht auf die Versuchsanordnung zurückzuführen sind; vielmehr scheint die Art der Schüt-

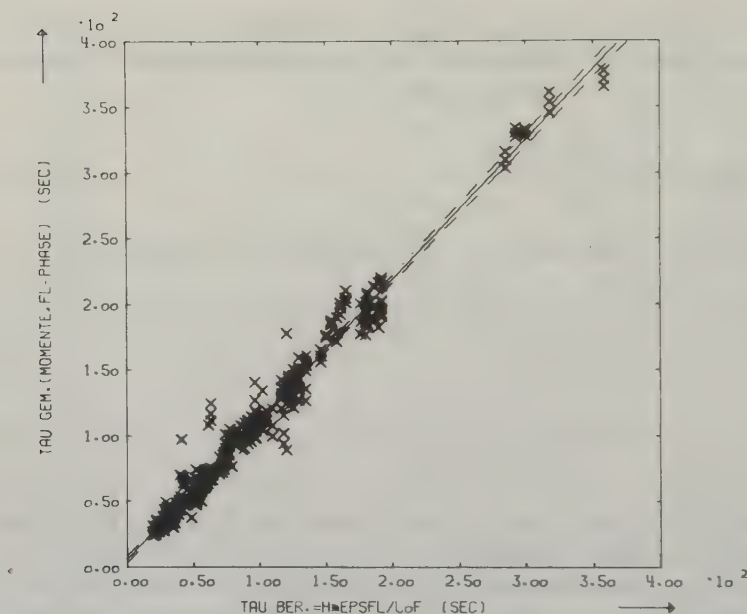


Abb. 10.II Korrelation der mittleren VWZ aus der Momentenmethode

$$\tau_{F,M} = 6,22 + 1,06 \tau_{F,ber}$$

— Regressionslinie

---- Vertrauensbereich für Regressionsgleichung  
( $\alpha = 0,005$ ,  $t = 2,58$ )

$$s_{F,M} = 74,18$$

tung, ob es sich zum Beispiel um Raschigringe oder Glaskugeln handelt, ein entscheidender Faktor für das hydrodynamische Verhalten der Flüssigphase zu sein. Bei Glaskugeln wurde eine ungleich höhere Streuung in den Meßergebnissen beobachtet als bei Keramikraschigringen. Die ausgleichende Wirkung von Raschigringen auf die Strömung rechtfertigt die Annahme stochastischer kleiner Teilschritte bei der Konzentrationsverteilung, während

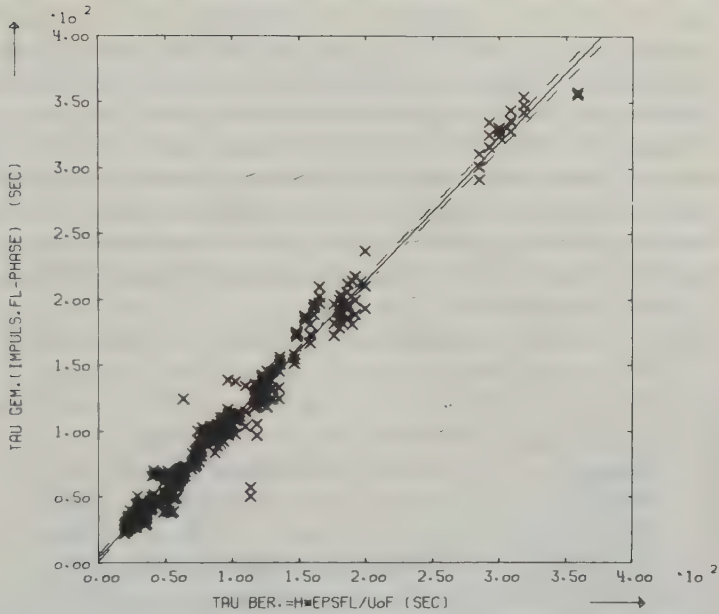


Abb. 11.II Korrelation der mittleren VWZ aus der Parseval-Beziehung

$$\tau_{F,p} = 4,29 + 1,05 \tau_{F,ber}$$

— Regressionslinie

--- Vertrauensbereich für Regressionsgleichung  
( $\alpha = 0,005$ ,  $t = 2,58$ )

$$s_{F,p} = 76,49$$

glatte Glaskugeln entweder größere Rezirkulation oder aber längere Strömungskanäle zulassen, deren Einfluß sich auf die Reproduzierbarkeit der experimentellen Ergebnisse nachteilig auswirkt.

- 4) Durch die Anordnung der Meßebenen (Abb. 12.II) und die Kombination der Signale bei der Auswertung lassen sich zwei Gruppen von Mischkoeffizienten unterscheiden, die einmal das Dispersionsverhalten für die Teilabschnitte ("partielle" Koeffizienten) und zum anderen das für die gesamte Kolonne ("integrale" Koeffizienten) beschreiben. So standen zwei "partielle" Mischkoeffizienten zur Verfügung, um die Höhenabhängigkeit der Dispersion in den gegebenen Kolonnen zu untersuchen. Ihnen wurde bei der Korrelation eine Interpretation gegeben, die durch die Abb. 12.II grafisch erläutert werden soll. Die als "partiell" bezeichneten Mischkoeffizienten weisen, weil sie in relativ großen Kolonnenabschnitten gemessen

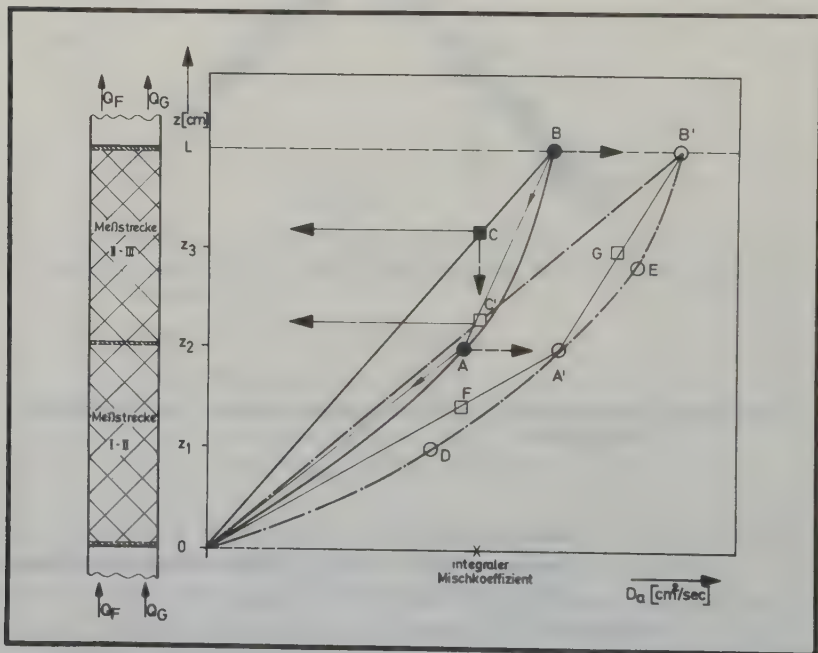


Abb. 12.II "Integrale" und "partielle" Dispersionskoeffizienten

wurden, noch stark integralen Charakter auf. Deshalb wurden sie willkürlich den Endkoordinaten derjenigen Meßstrecken zugeordnet, in denen sie bestimmt wurden (Punkte A und B). Durch die ausgezogenen Pfeile in der Abbildung soll angedeutet werden, daß sie in Wirklichkeit einem Ordinatenwert  $Z_2 > Z > 0$  bzw.  $L > Z > Z_2$  zuzuordnen wären. Die Verbindungskurve vom Koordinatenursprung über A nach B gibt einen möglichen Zusammenhang für die Höhenabhängigkeit der Vermischung an. Verkleinert man in einer neuen Versuchsanordnung die Meßstrecken, so erhält man neue "partielle" Werte (D und E) und die Punkte A und B müssen sich nach A' und B' verschieben (unterbrochener Pfeil), weil sie sich dann dem wahren Dispersionskoeffizienten nähern, der dem Ordinatenwert entspricht. Gleichzeitig lassen sich neue "integrale" Mischkoeffizienten (F und G) berechnen, die nun ihrerseits wieder näher am Kurvenverlauf liegen. Der "integrale" Dispersionskoeffizient ( $C^{(1)}$ ) behält seinen Wert bei und wird lediglich zu einem niedrigeren Ordinatenwert hin verschoben, da er aus dem Eingangssignal an der Stelle  $Z = 0$  und dem Ausgangssignal an der Stelle  $Z = L$  berechnet wurde, die beide keine Veränderung erfahren. Dies gilt analog für alle "integralen" Koeffizienten. Für Meßstrecken mit  $L \rightarrow 0$  würde man die tatsächliche Abhängigkeit der Dispersion von der axialen Ortskoordinate erhalten. Da man aber weder punktförmig messen noch die Meßgenauigkeit so weit erhöhen kann, daß zwei dicht beieinander aufgenommenen Signale in ihrer Aussage unterschieden werden können, und da der Rechenzeitaufwand zu groß wird, sind der Verkleinerung der Meßstrecken Grenzen gesetzt.

Die zunächst durchgeführte multiple Korrelation der so interpretierten axialen Mischkoeffizienten aller Versuchsserien mit den 7 Grundgrößen  $u_{OG}$ ,  $u_{OF}$ ,  $v_F$ ,  $d_p$ ,  $d_t$ ,  $\epsilon$  und  $Z$  bzw.  $H$  ergab Signifikanz für die Meßstellen bzw. Kolonnenhöhen, die Gasgeschwindigkeit  $u_{OG}$ , die Zähigkeit  $v_F$  und den Leerraumanteil  $\epsilon$ . Die verbleibenden, nicht in die Korrelation miteinbezogenen Variablen waren aber zum Teil so hoch mit den signifikanten Grundgrößen korreliert, daß Wechselwirkungen, wie sie bereits früher gefunden wurden [2], nicht auszuschließen waren. (Die Korrelation von  $Z$  bzw.  $H$  mit  $d_t$  trat jetzt, wie schon unter 2) vermutet, als weitere Kombination hinzu). Deshalb wurde folgender Linearansatz einer multiplen Regression unterworfen:

$$\ln D_{aF} = \ln a_0 + a_1 \ln Re_F + a_2 \ln Re_G + a_3 \ln ((Z \text{ bzw. } H)/d_t) + \\ + a_4 \ln (d_t/0_v) + a_5 \ln (1 - \epsilon) + a_6 \ln (u_F/u_G) + \\ + a_7 \ln (v_F) \quad (II.51)$$

Hiernach ergab sich Signifikanz für  $Re_F$ ,  $Re_G$ ,  $Z/d_t$  bzw.  $H/d_t$  und  $(1 - \epsilon)$ . Nach der sich anschließenden nichtlinearen Regression konnten die Kenngrößen in zwei Gleichungen verknüpft werden:

- a) für die "partiellen" Dispersionskoeffizienten (Meßstellen I - II und II - III) (Abb. 13.II) zu:

$$D_{aF}/v_F = 3,04 \cdot 10^3 \cdot Re_F^{-0,03} \cdot Re_G^{0,26} \cdot (Z/d_t)^{0,65} \cdot (1 - \epsilon)^{3,41} \quad (II.52)^{+)$$

und

- b) für die "integralen" Dispersionskoeffizienten (Meßstellen I - III) (Abb. 14.II) zu:

$$D_{aF}/v_F = 3,63 \cdot 10^3 \cdot Re_F^{0,07} \cdot Re_G^{0,13} \cdot (H/d_t)^{0,63} \cdot (1 - \epsilon)^{3,59} \quad (II.53)^{+)$$

Der relativ geringe Einfluß von  $Re_F$  auf die Dispersion läßt sich dadurch erklären, daß die Relativgeschwindigkeit zwischen Flüssigphase und Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen zu gering ist. Erhöht man sie, so zeigt sich eine deutlichere Änderung von  $D_{aF}$  mit  $u_F$  [157].

+) Nichtlineare Konfidenzintervalle der Parameter nach [128]:

Gleichung (II.52)

$$(3,04 \pm 0,14) \cdot 10^3; -0,03 \pm 0,012; 0,26 \pm 0,024; 0,65 \pm 0,024; \\ 3,41 \pm 0,077$$

Gleichung (II.53)

$$(3,63 \pm 0,26) \cdot 10^3; 0,07 \pm 0,018; 0,13 \pm 0,037; 0,63 \pm 0,045; \\ 3,59 \pm 0,117$$

Die Konfidenzintervalle gelten für einen Vertrauensbereich von 95% und einen F-Wert von 4.

Die unterschiedlichen Re-Abhängigkeiten in den "partiellen" und "integralen" Mischkoeffizienten folgen aus den relativ grossen Streuungen (vgl. Seite 51) der Meßergebnisse, und, da erst durch die Hinzunahme der Meßwerte der zweiten Meßstelle die mathematische Beschreibung der "partiellen" Eigenschaften von  $D_{aF}$  ermöglicht wurde (Gl. (II.52)), ergaben sich hierdurch die verschiedenen Exponenten für die Reynolds-Zahlen in den Gleichungen (II.52 und II.53).

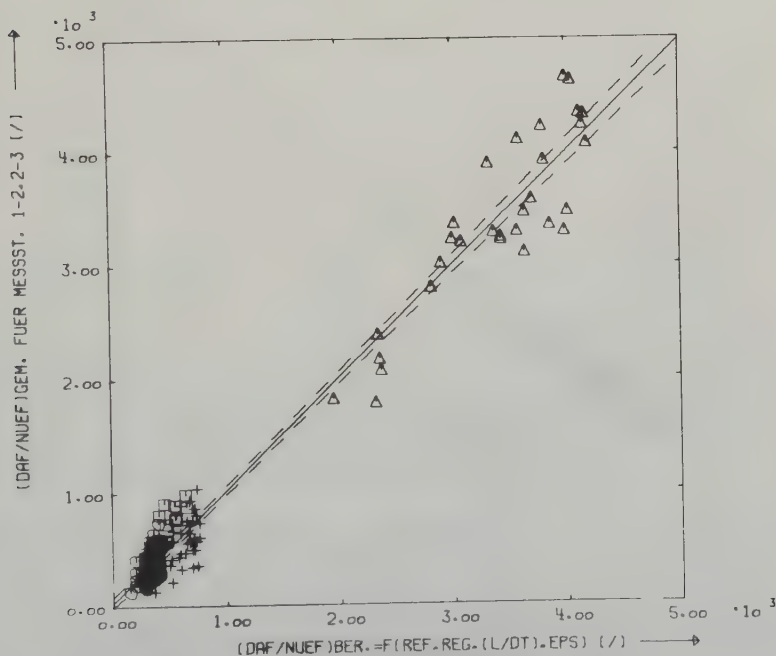


Abb. 13.II Korrelation der axialen Mischkoeffizienten  $D_{aF}$  für die Meßstellen I - II und II - III  
( $\square, +, \circ$  :  $v = 0,01 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ;  $\Delta$  :  $v > 0,01 \text{ cm}^2/\text{sec}$  [5])

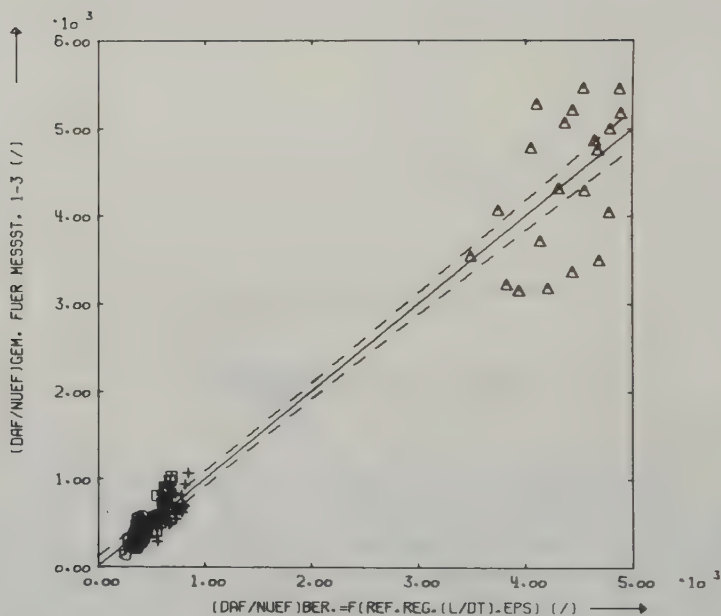


Abb. 14.II Korrelation der axialen Mischkoeffizienten  $D_{aF}$  für die Meßstellen I - III  
 $(\square, +, \theta : v = 0,01 \text{ cm}^2/\text{sec}; \Delta : v > 0,01 \text{ cm}^2/\text{sec} [5])$

#### II.4.4 Verweilzeit und Dispersion der Gasphase

Die experimentelle Untersuchung der Gasphase in Zweiphasenaufstromkolonnen wird im Gegensatz zu der von Blasensäulen und Rieselkolonnen in der Literatur kaum beschrieben. Deshalb existieren auch keine Erfahrungen darüber, welche mathematischen Modelle eine hinreichend genaue Beschreibung der physikalischen Mechanismen zulassen.

Für Absorptions- und Extraktionskolonnen wendet man zur Zeit noch die sogenannte H.T.U.-Methode an, für die Übertragungseinheiten unter der Vorstellung von "plug-flow" formuliert werden, in denen die einzelnen Grundfaktoren einschließlich des Stoffüberganges (siehe Kap. III.3.1) zusammengefaßt sind. Die hierbei verwendeten Kenngrößen gelten aber meist nur in einem engen Bereich und lassen keine Extrapolation auf andere Systeme zu, weil der Einfluß der Grundgrößen nicht isoliert erfaßt wurde. Zukünftig wird man aber wegen des steigenden Bedarfes an mit fest angeordneten Katalysatoren hydrierten aliphatischen, aromatischen und heterocyklischen Kohlenwasserstoffen [66] dem Verhalten der Gasphase mehr Aufmerksamkeit widmen müssen, zumal dringende Fragen zu lösen sind, wie z.B. die verschärften Anforderungen an die Reinheit von Abgasen im Zusammenhang mit Umweltschutzproblemen. Diese Prozesse werden durch große Differenzen in den Lineargeschwindigkeiten der flüssigen ( $\approx 0,1$  cm/sec) und der gasförmigen ( $\approx 10$  cm/sec) Phase hydrodynamisch charakterisiert.

Besteht die Gasphase nur aus einer Komponente, so ist hauptsächlich ihr Einfluß auf Verweilzeit und Dispersion der flüssigen Phase zu berücksichtigen und dies umso mehr, je wirkungsvoller der Prozeß arbeiten soll (siehe Kap. II.4.3). Durch die Einführung einiger Grundgrößen der Gasphase in die Korrelationsgleichungen 16, II.50 - 52 wird diesem Einfluß Rechnung getragen.

Strömt dagegen eine aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Gasphase durch die Kolonne und ändern sich durch Stoffaustausch oder Reaktion die Konzentrationen, so bestimmen auch ihre Verweilzeiten und die Rückvermischung in der Gasphase den Bruttoumsatz.

Dann genügt zur Berechnung des Reaktors nur noch in Sonderfällen (siehe Kap. III.5) die Modellvorstellung der kontinuierlichen Phase.

Konnte bei den Überlegungen zur Kontinuitätsgleichung der flüssigen Phase von empirischen Gesetzen wie dem 2. Fickschen Gesetz ausgegangen werden, so stellen sich der Formulierung der Gasphasenbilanz und der experimentellen Beweisführung komplexe Einzelmechanismen entgegen [5], deren Wechselwirkungen aus der Sicht eines Diskontinuums erklärt werden sollen. Erschwerend kommt noch hinzu, daß durch die Füllkörper eine experimentelle Untersuchung der Blasen oder Blasenschwärme nicht so gezielt durchgeführt werden kann, wie es z.B. in Blasensäulen [71] möglich ist.

So zeigten beispielsweise erste Versuche in Glassäulen, gefüllt mit Glasraschigringen und einer Flüssigkeit mit gleichem Brechungsindex [5], daß die am Rand beobachtbaren Strömungskanäle nicht repräsentativ für den Gesamtreaktor sind und deshalb die Anwendung des Kanalmodells [70] falsch wäre. Außerdem konnten Mechanismen wie Austausch mit Totzonen, Koaleszenz und Neuverteilung von Blasen beobachtet werden, die entscheidend auf die Geschwindigkeitsverteilung und die Dispersion einwirken [5]. Aufgrund dieser Merkmale läßt sich das Verweilzeitverhalten dieser offensichtlich regellosen Vorgänge nur durch eine stochastische Verschiebung einzelner Blasen in kleinen Zeitabschnitten interpretieren [141] und bei einer sehr großen Zahl solcher Blasen pro Kolonnenvolumen durch eine Verweilzeitdichtefunktion beschreiben, wie sie erstmals von DANCKWERTS [9] für kontinuierliche Einphasenströmung vorgeschlagen wurde. Folgt man dieser Modellvorstellung, so sind die Parameter der VWZ-Dichtefunktion  $\mu$  und  $\sigma^2$  deterministische Parameter und ein deterministisches Eingangssignal  $x(t)$  wird in ein deterministisches Ausgangssignal  $y(t)$  nach der Transformationsgleichung

$$y(t) = \int_0^{\infty} g(t^*) x(t - t^*) dt^* \quad (\text{II.5})$$

überführt. Diese Beziehung wurde im Kap. II.2.1 als eine Möglichkeit zur Parameterbestimmung diskutiert. Geht man nun noch einen Schritt weiter und unterlegt der Verteilungsfunktion die physikalische Bedeutung des Dispersionsmodells, so können auch für die Gasphase mittlere Verweilzeiten und Dispersionskoeffizienten nach den gleichen Methoden ermittelt werden. Eine weitere Rechtfertigung erfährt dieses Vorgehen dadurch, daß in einer Reihe ähnlicher Systeme wie Blasensäulen [12 - 14, 67, 69] und Gegenstromkolonnen [15 - 17] mit diesem Modell die Vorgänge genügend genau beschrieben werden konnten.

Bei der Messung der Verweilzeitverteilung der Gasphase (Abb. 4.II) in der im Kap. II.4.1 beschriebenen Füllkörpersäule wurden die beiden Grundgrößen  $u_{oF}$  und  $u_{oG}$  variiert. Aufgrund der Einstellwerte von

$$u_{oF} = 0,18; 0,49; 0,72; 1,2; 1,44; 1,95; 2,92; 3,9 \text{ [cm/sec]}$$

und

$$u_{oG} = 0,85; 0,92; 1,46; 2,08; 2,71; 3,33; 3,9; 4,9 \text{ [cm/sec]}$$

ließen sich mittlere Verweilzeiten  $\tau_G$  und axiale Mischkoeffizienten  $D_{aG}$  nach dem Parsevalschen Theorem bestimmen (Kap. II.4.2). Der Versuch, diese Parameter über die beiden ersten Momente zu berechnen, zeigte noch deutlicher als es schon bei der flüssigen Phase der Fall war, daß diese Methode keinerlei Aussagen über die axiale Vermischung zuließ. Der Vergleich mit den über die Verteilungsfunktion (II. 5) berechneten Parameter (Tabelle 7, II) macht dies eindrucksvoll deutlich. Während bei der mittleren Verweilzeit noch beide Auswerttechniken vergleichbare Ergebnisse erbrachten, weichen die axialen Mischkoeffizienten, falls sie nicht sogar negativ wurden, bis zu 657% von den als "beste" Parameter angenommenen ab.

In der Literatur sind bisher keine Versuche beschrieben, bei denen Messungen der Gasphase in Gegenwart einer kontinuierlichen flüssigen Phase innerhalb von Füllkörpersäulen durchgeführt wur-

| Nr. | 1. Meßstrecke                                         |       |          |       | 2. Meßstrecke            |       |          |        | 3. Meßstrecke  |       |          |       |        |       |       |
|-----|-------------------------------------------------------|-------|----------|-------|--------------------------|-------|----------|--------|----------------|-------|----------|-------|--------|-------|-------|
|     | Vert.- Momente                                        |       | Parseval |       | Vert.- Momente           |       | Parseval |        | Vert.- Momente |       | Parseval |       |        |       |       |
|     | fkt.                                                  | %     |          | %     | fkt.                     | %     |          | %      | fkt.           | %     |          | %     |        |       |       |
|     | Gasphase                                              |       |          |       | Verweilzeit $\tau$ [sec] |       |          |        |                |       |          |       |        |       |       |
|     | Z = 0,50                                              |       |          |       | Z = 0,50                 |       |          |        | Z = 1,00       |       |          |       |        |       |       |
| 9   | 10,82                                                 | 11,63 | +7,5     | 12,86 | +18,9                    | 10,76 | 15,60    | +45,0  | 12,50          | +16,2 | 23,48    | 26,69 | +13,7  | 25,30 | +7,8  |
| 11  | 9,00                                                  | 9,30  | +3,3     | 11,12 | +23,6                    | 9,69  | 11,87    | +22,5  | 10,34          | +6,7  | 20,03    | 21,17 | +5,7   | 21,45 | +7,1  |
| 18  | 10,16                                                 | 9,52  | -6,3     | 11,45 | +12,7                    | 10,09 | 12,99    | +28,7  | 12,50          | +23,9 | 21,43    | 22,51 | +5,0   | 22,47 | +4,9  |
| 29  | 5,92                                                  | 6,40  | +8,1     | 7,97  | +34,6                    | 7,17  | 7,57     | +5,6   | 7,86           | +9,6  | 14,44    | 13,97 | -3,36  | 15,78 | +9,3  |
| 48  | 4,21                                                  | 3,20  | -24,0    | 5,87  | +39,4                    | 4,77  | 5,47     | +14,7  | 5,20           | +9,0  | 9,92     | 8,68  | -12,5  | 11,04 | +11,3 |
|     | Axialer Mischkoeffizient $D_a$ [cm <sup>2</sup> /sec] |       |          |       |                          |       |          |        |                |       |          |       |        |       |       |
| 9   | 159,1                                                 | neg.  | —        | 131,3 | -17,5                    | 134,9 | 506,4    | +275,4 | 114,4          | -15,2 | 120,1    | 250,3 | +108,4 | 110,9 | -7,6  |
| 11  | 239,2                                                 | neg.  | —        | 186,8 | -21,9                    | 67,30 | 509,7    | +657,4 | 62,4           | -7,3  | 131,6    | 14,4  | -89,1  | 121,2 | -7,9  |
| 18  | 120,7                                                 | neg.  | —        | 103,8 | -14,0                    | 75,5  | 486,3    | +544,1 | 68,9           | -8,7  | 83,4     | 88,5  | +6,1   | 79,0  | -5,3  |
| 29  | 537,2                                                 | neg.  | —        | 378,6 | -29,5                    | 113,3 | neg.     | —      | 103,3          | -8,8  | 234,6    | neg.  | —      | 211,8 | -9,7  |
| 48  | 862,6                                                 | neg.  | —        | 581,7 | -32,6                    | 156,5 | 759,1    | +385,0 | 143,1          | -8,6  | 416,8    | neg.  | —      | 364,5 | -12,6 |

Tabelle 7,II Vergleich von Auswerttechniken für die Gasphase

den. Dagegen gibt es einige Arbeiten [4, 5, 14, 20], in denen über die "integralen" Vorgänge des Gases in solchen Apparaturen berichtet wird, und außerdem eine Vielzahl von Experimenten in Blasensäulen mit und ohne suspendiertem Kontakt [12, 67, 71, 93, 94], bei denen auch innerhalb des Reaktors gemessen wurde. Wegen der zentralen Bedeutung des relativen Gasvolumenanteils bei der Berechnung der effektiven Strömungsgeschwindigkeiten und der Stoffaustauschfläche konzentrieren sich die meisten Arbeiten auf die Untersuchung dieser Größe. Die hierbei erarbeiteten experimentellen Methoden reichen von mechanischen (z.B. Druckmessungen) über optische (z.B. Röntgenblitz-Fotographie) bis zu radioaktiven Meßverfahren [5, 95]. Vorwiegend werden jedoch Druckverlustmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse über die Lockhart-Martinelli-Korrelation [96] Zahlenwerte für den relativen Gasanteil liefern. Wenn sich auch die Blasensäule in ihrem hydrodynamischen Verhalten von der Zweiphasenaufstromkolonne unterscheidet, so sind doch bestimmte Eigenschaften zwar durch die Füllkörperschüttung in gedämpfter Form in ihrem Trend vorherzu-

sagen. Deshalb sollen einige für beide Reaktortypen gemeinsame charakteristische Eigenschaften anhand der eigenen Messungen aufgezeigt werden. Bezüglich des Gas- und Flüssigkeitsdurchsatzes ergibt sich eine Zunahme des Gasanteils bei steigendem Gasdurchsatz und eine Abnahme bei Erhöhung der Flüssigkeitgeschwindigkeit [67, 71, 94]. Der letztere Einfluß konnte in früheren Arbeiten [5] in der Zweiphasenaufstromkolonne nicht nachgewiesen werden, wobei allerdings die relative geringe Flüssigkeitgeschwindigkeit von  $u_{oF} = 1,6 \text{ cm/sec}$  zu berücksichtigen ist, die auch bei Blasensäulen keine merkliche Veränderung von  $\epsilon_G$  bewirkt [140]. Deshalb wurden in dieser Arbeit die Geschwindigkeiten verdoppelt, um aus der gemessenen mittleren Verweilzeit  $\epsilon_G$  über die Gleichung

$$\epsilon_G = \frac{\tau_G \cdot u_{oG}}{H} \quad (\text{II.54})$$

den Effekt der Flüssigkeitgeschwindigkeit auf  $\epsilon_G$  zu untersuchen. Unter Berücksichtigung der Gleichung (16) ergab sich nach einer nichtlinearen Regression für die nach dem Parsevalschen Theorem ausgewerteten Versuche:

$$\begin{aligned} \epsilon_{G,P} = & (3,36 + (6,73 \pm 0,77) \cdot u_{oG}^{0,7 \pm 0,06} - (1,96 \pm 0,81) \cdot \\ & \cdot u_{oF}^{0,2 \pm 0,15}) \cdot 10^{-2} \quad (\text{II.55})^+ \end{aligned}$$

und für diejenigen aus dem ersten und zweiten Moment:

$$\begin{aligned} \epsilon_{G,M} = & (3,36 + (6,77 \pm 0,98) \cdot u_{oG}^{0,56 \pm 0,06} - (1,93 \pm 1,00) \cdot \\ & \cdot u_{oF}^{0,17 \pm 0,11}) \cdot 10^{-2} \quad (\text{II.56})^+ \end{aligned}$$

Die Gleichungen (II.55 bzw. II.56) zeigen, daß - wie bei Blasensäulen - auch in Zweiphasenaufstromkolonnen der relative Gasanteil mit steigendem  $u_{oF}$  abnimmt und daß der Unterschied zwischen der Parameterbestimmung mit Hilfe des ersten Momentes und der Parsevalbeziehung (vgl. Seite 41) nicht signifikant ist (Abb. 15.II und 16.II).

---

+) Die Grenzen gelten für einen Vertrauensbereich von 95% und einen F-Wert von 4.

Eine Abnahme von  $\epsilon_G$  zeigten auch Untersuchungen in Füllkörper-säulen mit Flüssigkeiten als verteilte und kontinuierliche Phasen [101, 103]. Vergleicht man die gemessenen mittleren Verweilzeiten  $\tau_{G, \text{gem}}$  mit den über obige Gleichungen berechneten  $\tau_{G, \text{ber}}$ , so zeigen die Abbildungen 15.II und 16.II mit einer Steigung von 0,97 bzw. 0,95 gute Übereinstimmung. Auch hier fällt die relativ große Streuung der Meßpunkte um die Regressionslinie auf, die

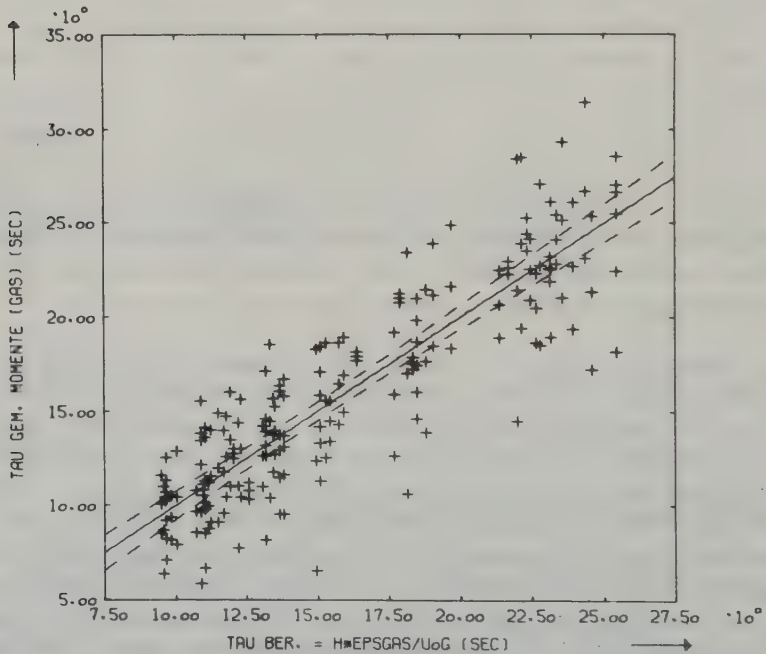


Abb. 15.II Korrelation der mittleren VWZ der Gasphase aus der Momentenmethode

$$\tau_{G, M} = 0,52 + 0,97 \tau_{G, \text{ber}}$$

— Regressionslinie

--- Vertrauensbereich für Regressionsgleichung  
( $\alpha = 0,005$ ,  $t = 2,58$ )

$$s_{G, M} = 5,72$$

auch bei Blasensäulen in noch stärkerem Maß beobachtet wurde [93]. In einer Untersuchung für Zweiphasenströmung ohne Füllkörper, die wie hier den relativen Gasanteil aus der mittleren Verweilzeit ableitet [97], zeigten sich, obwohl für einen Meßpunkt der Mittelwert aus 10 Meßwerten gebildet wurde, Streuungen von  $\pm 3$  bis zu  $\pm 53\%$ .

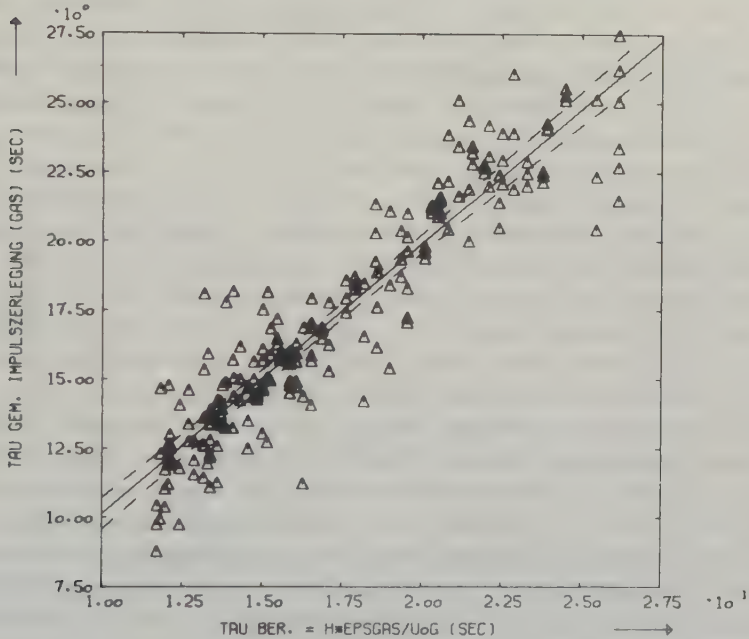


Abb. 16.II Korrelation der mittleren VWZ der Gasphase aus der Parseval-Beziehung

$$\tau_{G,p} = 0,85 + 0,95 \tau_{G,ber}$$

— Regressionslinie

--- Vertrauensbereich für Regressionsgleichung  
( $\alpha = 0,005$ ,  $t = 2,58$ )

$$s_{G,p} = 4,46$$

Deutlicher noch als in der Flüssigphase erkennt man in der Gasphase die Abhängigkeit der Rückvermischung von der Kolonnenhöhe bzw. der Meßstreckenlänge, indem sie - wie in der Serie 500 - von unten nach oben kleiner wird. Dieses Verhalten zeigt wiederum die Analogie zur Blasensäule auf, in der ebenfalls eine Abnahme der Dispersion mit der Kolonnenhöhe gefunden wurde [20].

Bezüglich des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeiten  $u_G$  und  $u_F$  auf die Vermischung läßt sich kein so einheitliches, analoges Verhalten aufzeigen, weil in diesem Punkt die Aussagen in der Literatur widersprüchlich sind. In [14] werden die experimentellen Verweilzeitverteilungskurven nach der Methode der Anpassung der Übertragungsfunktion gemäß der Gl. (II.16) ausgewertet und eine steigende Dispersion mit größeren Gas- und eine fallende mit größeren Flüssigkeitgeschwindigkeiten erhalten. Im Gegensatz dazu findet man in [20], indem die experimentellen und theoretischen Verweilzeitsummenkurven miteinander verglichen wurden, eine durch ein Minimum verlaufende Abhängigkeit der Axialmischung von der Gasgeschwindigkeit. Die in [71] nach der Momentenmethode Gl. (II.18) ausgewerteten Versuche lassen den Schluß zu, daß die Gasdispersion als Funktion von  $u_G$  ein Maximum durchläuft. Während dieses Maximum bei kleinen Wasserdurchsätzen noch nicht existiert, wird es dann zunehmend größer und nimmt schließlich wieder ab, d.h.  $D_{aG}$  durchläuft mit wachsendem Wasserdurchsatz ebenfalls ein Maximum. Dieses Verhalten wird einmal auf unterschiedliche Blasengrößen und damit verschiedene Aufstiegsgeschwindigkeiten und zum andern auf Wechselwirkungen der Blasen untereinander zurückgeführt.

Betreibt man eine Blasensäule bei ruhender Flüssigkeit, so erhöht ein steigender Gasdurchsatz die Rückvermischung [12]. In den Abbildungen 17.II bis 19.II sind die in dieser Arbeit gemessenen Mischkoeffizienten der einzelnen Meßstrecken gegen die nach der allgemeinen Regressionsgleichung

$$D_{aG}/v_G = C_1 \cdot Re_F^{C_2} \cdot Re_G^{C_3} \quad (II.57)$$

berechneten aufgetragen. Die Koeffizienten der Gl.(II.57) gibt die Tabelle 8,II wieder. Hier wurde eine Korrelation für die Höhenabhängigkeit von  $D_{aG}$  nicht durchgeführt, da nur eine Kolonne untersucht wurde und deshalb nicht genügend Meßdaten zur Verfügung standen, um allgemeingültige Aussagen machen zu können. Aus den Abbildungen 17.II und 18.II läßt sich aber ablesen, daß die Rückvermischung der Gasphase wie bei Blasensäulen [20] von unten nach oben abnimmt.

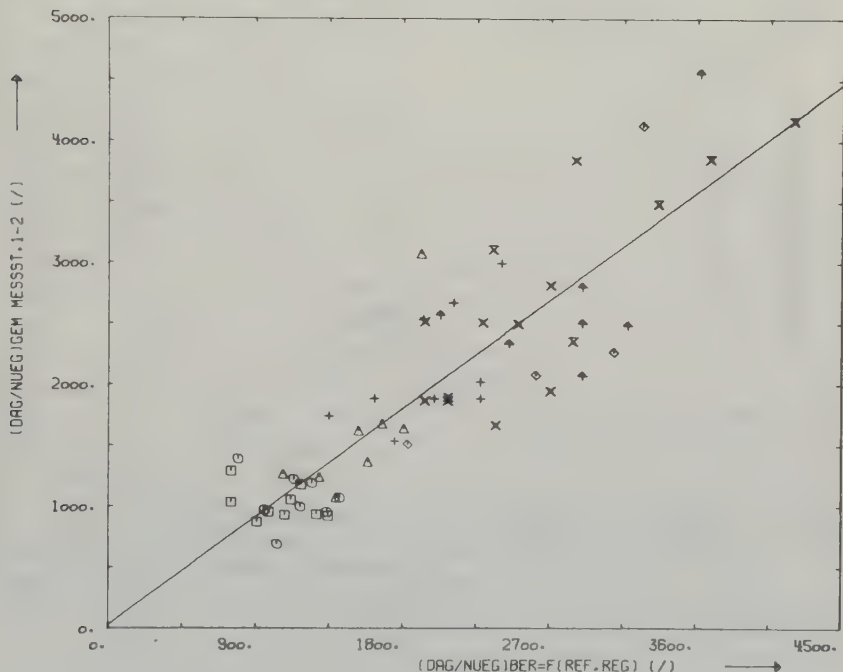


Abb. 17.II Korrelation der axialen Mischkoeffizienten  $D_{aG}$  für die Meßstellen I - II

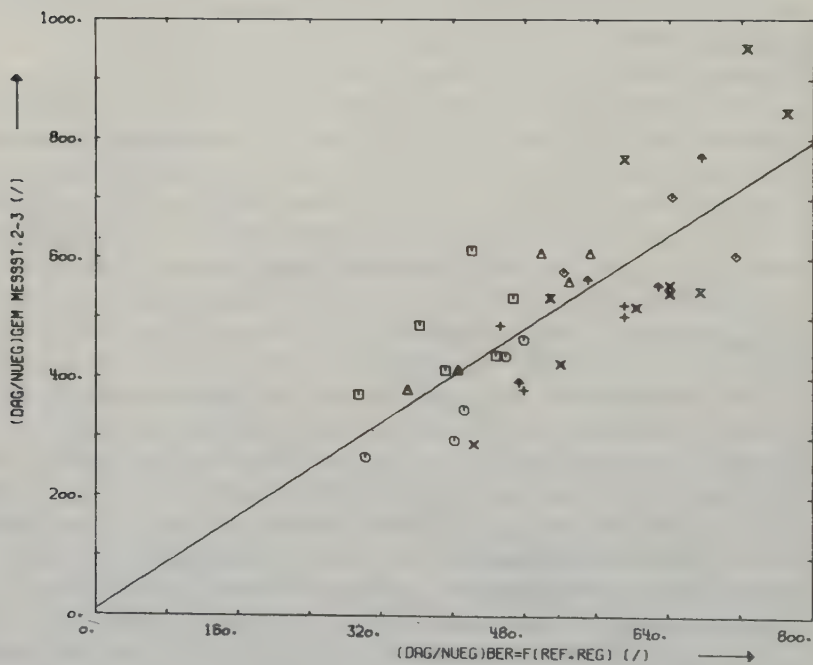


Abb. 18.II Korrelation der axialen Mischkoeffizienten  $D_{ag}$  für die Meßstellen II - III

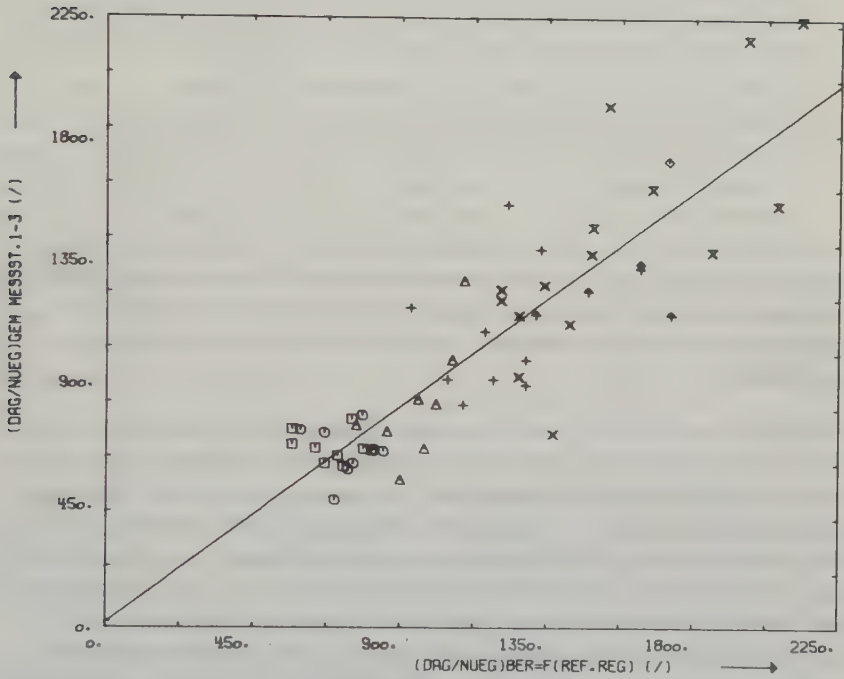


Abb. 19.II Korrelation der axialen Mischkoeffizienten  $D_{ag}$  für die Meßstellen I - III

| Meßstelle | C1                           | C2                | C3                |
|-----------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| I - II    | $(7,67 \pm 0,74) \cdot 10^2$ | $0,1888 \pm 0,03$ | $0,6521 \pm 0,09$ |
| II - III  | $(2,83 \pm 0,29) \cdot 10^2$ | $0,1495 \pm 0,04$ | $0,3110 \pm 0,11$ |
| I - III   | $(6,02 \pm 0,54) \cdot 10^2$ | $0,1160 \pm 0,03$ | $0,5496 \pm 0,09$ |

Tabelle 8,II Koeffizienten der Regressionsgleichung (II.57)

Aus der Gleichung (II.57) in Verbindung mit der Tabelle 8,II läßt sich ableiten, daß die Gasphasenvermischung mit steigenden Geschwindigkeiten beider Medien zunimmt und daß der Einfluß der Flüssigkeitgeschwindigkeit wesentlich geringer ist als derjenige der Gasphase.

Vergleicht man die in Zweiphasenaufstromkolonnen [5] gemessenen und nach einer vereinfachten Momentenmethode ausgewerteten, integralen axialen Dispersionskoeffizienten mit den hier vorliegenden Ergebnissen, so zeigen die Versuchsreihen etwa gleich hohe Streuungen in den Einzelmessungen. Auffallend ist weiterhin, daß der Grad der Rückvermischung der in Abb. 19.II gezeigten Integralversuche um den Faktor 0,5 kleiner ist als in [5], was zum einen auf die Versuchsanordnung - die Messungen wurden in [5] außerhalb der Flüssigkeit durchgeführt - und zum anderen auf die Auswerttechnik zurückzuführen ist.

## II.4.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Ein Teilziel dieser Arbeit war es, die experimentellen Untersuchungen früherer Arbeiten [1 - 5] zum hydrodynamischen Verhalten von Zweiphasenaufstromkolonnen fortzuführen, indem der Variablenbereich durch größere Flüssigkeits- und Gasgeschwindigkeiten und durch neue Kolonnendimensionen erweitert wurde. Ausserdem konnte die Gasphase durch in der Schüttung angeordnete Meßebenen in Abschnitte unterteilt und ähnlich wie die Flüssigphase durch Impulse befragt werden. Bei der Auswertung dieser Experimente zeigte sich jetzt noch deutlicher, daß die Berechnung der Bodenstein-Zahlen aus dem ersten und zweiten Moment (Gl. (II.18)) sehr ungenau war und daß nach den theoretischen Überlegungen im Kap. II.2 die Anwendung der Parseval-Beziehung die geeignetste Auswerttechnik ist. Nach einer Neuauswertung aller bisher im Institut durchgeführten Versuche wurden einige neue Korrelationsbeziehungen für den relativen Gasanteil und die Axialmischung aufgestellt.

Durch die Unterteilung der Schüttung in zwei Meßstrecken mit drei Meßebenen erhielt man zwei Arten von Parametern, die einmal "integralen" (für die Gesamthöhe) und zum anderen "partiellen" (für die Abschnitte) Charakter aufwiesen. So zeigten die aus den mittleren Verweilzeiten der Meßstrecke I - III nach der Gleichung (II.54)

$$\epsilon_G = \epsilon - \epsilon_F = \epsilon - \frac{u_{oF} \cdot \tau_F}{H} \text{ bzw. } \epsilon_G = \frac{u_{oG} \cdot \tau_G}{H}$$

berechneten "integralen" Gasvolumenanteile gute Übereinstimmung mit der Gleichung (16) (Seite 31)

$$\epsilon_G = 0,01 \left[ 8 \cdot \frac{\epsilon}{d_p} + 1,2 \cdot 10^{-2} d_t + 11 \left( \frac{v_F}{v_W} - 1 \right)^{5/4} - \right. \\ \left. - 2 + 4,45 u_{oG}^{2/3} \right] \left( \frac{a_W}{a_F} \right)^{1,8}$$

die auf Messungen der Überlauf-, Umlauf- und Durchstrahlungsmethode beruht [5].

Eine Vergrößerung des Gasvolumenanteils mit der Höhe, wie sie durch die genauere lokale Durchstrahlungsmethode gemessen wurde, konnte mit der sicher unempfindlicheren Impulsmethode nicht gefunden werden. Diese Abhängigkeit hätte sich durch einen signifikanten Unterschied zwischen den Verweilzeiten der unteren und oberen Meßstrecke zeigen müssen, da  $\epsilon_G$  und  $\tau_G$  bzw.  $F$  über die Gleichung (II.54) verknüpft sind. In Blasensäulen findet man diese Erhöhung von  $\epsilon_G$  als Blasenzerfallszone im oberen Teil der Kolonne, während sie nach [5] bei Zweiphasenaufstromkolonnen schon im unteren Teil beginnt. In diesem Apparatetyp wirken zwei einander entgegengesetzte Mechanismen auf die Blasen ein; einerseits tritt bei nachlassendem hydrostatischem Druck eine Volumenzunahme auf, die aber andererseits durch die Füllkörper zum Teil verhindert wird, indem sich die Blasen an deren Kanten wieder teilen. Durch den ständigen Wachstums- und Teilungsprozeß wird die Aufstiegsgeschwindigkeit verringert und der Gasanteil vergrößert. Es ist möglich, daß bei der Impulsmethode die großen Streuungen in den Verweilzeiten diesen Effekt verdeckten.

Übereinstimmend mit Untersuchungen in Blasensäulen [71] wurde ein Einfluß der Flüssigkeitgeschwindigkeit auf den Gasvolumenanteil festgestellt, der sich durch

$$\epsilon_G = (3,36 + 6,73 u_{oG}^{0,7} - 1,96 u_{oF}^{0,2}) \cdot 10^{-2} \quad (\text{II.55})$$

beschreiben läßt. Dieser Effekt konnte in die Gl. (16) nicht aufgenommen werden, da sie aus Beobachtungen bei relativ geringen Flüssigkeitgeschwindigkeiten hervorging. Die Gl. (II.55) sagt aus, daß mit steigenden Flüssigkeitsdurchsätzen der relative Gasanteil fällt, weil durch die Erniedrigung der Relativgeschwindigkeit zwischen Gas- und Flüssigphase die Reibungskräfte auf die Blasen nachlassen [71] und sie dadurch schneller aufsteigen können.

Als Folge der genaueren Auswerttechnik ließ sich aus den "partiellen" Dispersionskoeffizienten eine Höhenabhängigkeit der Vermischung nachweisen, die bisher nicht gefunden wurde. Danach nimmt die Dispersion der Flüssigphase wie bei Blasensäulen [93, 163] mit der Höhe zu (Gl. (II.52)), während sie für die Gasphase abnimmt (Gl. (II.57)). Eine Ausnahme macht die Kolonne mit dem Durchmesser von 15,2 cm (Serie 500), in der die Flüssigphasevermischung von unten nach oben abnimmt. Hier müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die hierfür wirksamen Faktoren zu erkennen.

Die in der Literatur und in dieser Arbeit in der Gl. (II.2) vorausgesetzte Unabhängigkeit der Dispersion von den Ortskoordinaten ist aufgrund dieser Ergebnisse nicht mehr aufrecht zu erhalten. Da aber die Anzahl der Meßebenen nicht beliebig vergrößert werden kann (vgl. Seite 54), weil erstens die zu bestimmten Verteilungsfunktionen sich zu wenig unterscheiden und zweitens die Auswertung der Versuche ein erträgliches Maß an Rechenzeiten bei weitem übersteigen würde, erscheint es für praktische Fälle sinnvoll, den Reaktor in relativ großen Abschnitten zu untersuchen, in denen die Dispersion als konstant anzusehen ist. Durch Vergleich erhält man dann eine Vorstellung über die Höhenabhängigkeit der Vermischung.

Übereinstimmend mit anderen Untersuchungen [1 - 5, 93, 97] wurden auch in dieser Arbeit relativ große Streuungen in den kennzeichnenden Parametern  $\tau$  und  $B_0$  festgestellt, die wahrscheinlich weder auf die Meßmethode noch auf die Auswerttechnik zurückzuführen sind. Eine Erklärung hierfür könnte darin liegen, daß die Parameter keine Konstanten, sondern stochastische Größen sind. Diese Annahme wird durch neuere Untersuchungen an Blasensäulen [93, 142] unterstützt, deren Eigenschaften ebenfalls durch stochastisches Verhalten gedeutet wurde.

Charakteristisch für solche Systeme ist, daß sie auf deterministische Störungen mit stochastischen Signalen antworten. Stört man z.B. die Eingangsvariablen wiederholt durch den gleichen Impuls, so werden die Antworten wieder Impulse sein, deren Mittelwerte und Streuungen aber von Experiment zu Experiment statistisch variieren, auch wenn man den Anteil, der auf Meßfehler entfällt, bei der Auswertung berücksichtigt.

Die Ursache stochastischer Ausgangssignale kann sehr unterschiedlicher Natur sein. In manchen Fällen beruhen sie auf tatsächlich

vorhandenen Vorgängen wie z.B. dem radioaktiven Zerfall, bei anderen wiederum sind sie die Folgen einer zu groben Meßtechnik, wenn z.B. mikrokinetische Prozesse mit Meßgeräten verfolgt werden, die lediglich größere Volumenelemente erfassen [161], wie dies bei der gepackten Aufstromkolonne der Fall zu sein scheint.

Um stochastische Ereignisse zu beschreiben, ist es notwendig, anstelle eines deterministischen Transformationsmodells von der allgemeinen Form

$$y(t) = h[x(t)] \quad (\text{II.58})$$

ein solches mit stochastischen Eigenschaften

$$\tilde{y}(t) = H[x(t)] \quad (\text{II.59})$$

anzuwenden.  $h$  und  $H$  sind lineare Funktionaloperatoren, die das Transformationsverhalten eines Systems wiedergeben sollen. Da in der Regel im Chemie-Ingenieur-Wesen die mathematischen Modelle auf physikalischen Gesetzen wie den Bilanzgleichungen aufbauen und deshalb deterministisch sind, stellt sich die Frage, wie man solche schon vorhandenen Modelle in stochastische überführen kann [161]. Dazu kann man vereinfachend drei Möglichkeiten angeben:

1. Ein einfacher, wenn auch nicht allgemein anwendbarer Weg wird in [164] vorgeschlagen. Ausgehend von der deterministischen Form des Faltungsintegrals

$$y(t) = \int_0^{\infty} g(t^*)x(t - t^*)dt^* \quad (\text{II.5})$$

erhält die entsprechende Gleichung für stochastische Eigenschaften eine ähnliche äußere Form

$$\tilde{y}(t) = \int_0^{\infty} G(t^*)x(t - t^*)dt^* \quad (\text{II.60})$$

mit dem Unterschied, daß die Parameter in  $G(t^*)$  als stochastische Größen zu interpretieren sind. Damit ist jedes Antwortsignal zwar deterministisch, es wird sich aber von Experiment zu Experiment verändern. Aus genügend Wiederholungsversuchen erhält man dann die Erwartungswerte und Streuungen

für die Parameter. Diesem Verfahren geht die Lösung des deterministischen Modells voraus, und den Parametern werden nachträglich statistische Eigenschaften unterlegt.

2. Ein allgemeingültigerer Weg zur Beschreibung stochastischer Vorgänge besteht darin, daß man die stochastischen Merkmale schon in das Ausgangsmodell - im Chemie-Ingenieur-Wesen meist Differentialgleichungen - aufnimmt. Die Parameter eines solchen Modells erzeugen dann einen stochastischen Operator, der als Kern in dem Integral

$$\tilde{y}(t) = \int_0^{\infty} x(t^*)G(t, t^*)dt \quad (\text{II.61})$$

vorkommt und den man allgemein als stochastische Greensche Funktion bezeichnet [160, 162]. Für den deterministischen Fall und einem Dirac-Impuls geht diese Gleichung wieder über in

$$y(t) = g(t) \quad (\text{II.62})$$

3. Abweichend von den bisher genannten Methoden, die auf traditionellen deterministischen Gedanken aufbauen, lassen sich natürlich auch Modelle entwickeln, die von Grund auf stochastische Überlegungen benutzen [72, 142]. Diesen Weg wird man vorteilhaft dann gehen, wenn die physikalischen Vorgänge nicht bekannt sind oder die deterministischen Überlegungen auf Differentialgleichungen führen, die nicht gelöst werden können.

In einigen Arbeiten wird die Frage nach der Anwendung eines deterministischen oder stochastischen Modells so beantwortet, daß es heute nicht mehr eine Frage des "Geschmacks" oder der mikro- oder makroskopischen Betrachtungsweise sein sollte, ob eine deterministische oder stochastische Interpretation eines Prozesses versucht wird, sondern daß eine erfolgreiche

Analyse beide Methoden einbeziehen muß. Aufgrund von Genauigkeitsanforderungen kann dann am Ende der Untersuchungen entschieden werden, welches Modell für die Planung eines Prozesses geeignet ist. Unter diesen Aspekten wird es in Zukunft kaum möglich sein, Blasensäulen und Zweiphasenaufstromkolonnen nur noch mit dem Dispersionsmodell in Form der Gl. (II.2) zu beschreiben.

### III. Stoffaustausch ohne und mit Reaktion in Zweiphasenaufstromkolonnen

Zweiphasig durchströmte Schüttichtreaktoren werden in der chemischen Industrie häufig eingesetzt, um einen Stoff zwischen den Phasen auszutauschen. Das Ziel kann hierbei ein rein physikalischer Vorgang, wie z.B. Absorption oder Extraktion, sein, oder aber man beabsichtigt, die ausgetauschte Komponente in der anderen Phase chemisch umzusetzen. Durch den Stoffaustausch wirken jetzt neben Austauschgeschwindigkeit Strömung und Dispersion bei der Phase auf den letztlich interessierenden Bruttoumsatz positiv oder negativ. Damit hängen die Vorgänge im Reaktor nunmehr von dem Verhalten beider Phasen ab und eine getrennte Betrachtung, wie sie in Kap. II noch zulässig war, ist nicht mehr möglich.

Mathematisch wird diesem Zusammenhang durch simultane Lösung der Materialbilanzen beider Phasen Rechnung getragen.

#### III.1 Dispersionsmodell mit Stoffaustausch ohne Reaktion

Erfolgt der Stoffaustausch von der Gas- in die Flüssigphase, in der die ausgetauschte Komponente reagiert, und beschreibt man den Prozeß des im Gleichstrom von unten nach oben durchströmten Reaktors wieder nach dem Dispersionsmodell, so wird Gl. (II.2) für die Flüssigphase um einen Stoffaustausch- und einen Reaktionsterm erweitert:

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} = D_{aF} \frac{\partial^2 c_F}{\partial z^2} - u_F \frac{\partial c_F}{\partial z} + \phi(c_F, c_G) - r(c_F) \quad (\text{III.1})$$

während für die Gasphase nur ein entsprechender Austauschterm hinzugefügt werden muß:

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} = D_{aG} \frac{\partial^2 c_G}{\partial z^2} - u_G \frac{\partial c_G}{\partial z} - \phi(c_F, c_G) \quad (\text{III.2})$$

Da in dieser Arbeit nur Systeme mit so geringer Wärmetönung untersucht wurden, daß sie leicht durch apparative Maßnahmen isotherm gehalten werden konnten, und da Impulsänderungen im allgemeinen bei Gas-Flüssig-Systemen wegen relativ kleinen Strömungsgeschwindigkeiten und damit geringem Druckverlust [5] ohne Einfluß sind, konnten Energie- und Impulsbilanzen vernachlässigt werden.

Die folgende Interpretation der Bilanzen (Gl. (III.1 und 2)) baut auf dem Dispersionsmodell einschließlich seiner in [6] beschriebenen Vereinfachungen auf, nach der sich allen Stoffaustausch- und Reaktionsschritten Dispersion und Konvektion überlagert (Abb. 1.III).

Während die Intensität der Dispersion zwar den Gesamtumsatz beeinflusst, indem sie die Konzentrationsgradienten der beteiligten Komponenten ausgleicht, so hat sie jedoch keinen Einfluß auf die ähnlich wie bei heterogen-katalytischen Gasphasereaktionen nacheinander ablaufenden Teilschritten von Stoffaustausch und Reaktion. Dieser komplizierte mikrokinetische Mechanismus - Dispersion und Konvektion sind makrokinetische Größen - kann auf der Grundlage des Film- oder Penetrationsmodells [48] vereinfachend durch folgende hintereinandergeschaltete Schritte erklärt werden:

1. Transport der Gaskomponente zur Grenzfläche und der Flüssigkeitskomponente zum Reaktionsort
2. Übergang der Gaskomponente in die Flüssigkeit



Häufig wird der molekulare Mechanismus des Stoffüberganges unter 2., der z.B. durch Kräfte der Oberflächenspannung gehemmt wird und einer experimentellen Messung nur in besonderen Fällen (wie z.B. beim Siedevorgang) zugänglich ist, nicht als Einzelmechanismus, sondern wie beim Film- oder Penetrationsmodell als Teil des Stofftransportes angesehen.

Die unter 1. bis 4. aufgeführten Teilschritte sind Idealvorstellungen und führen je nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dazu, daß entweder neben Dispersion und Konvektion nur der Reaktionsterm bei  $\phi(c_F, c_G) \gg r(c_F)$  oder nur der Stoffaustauschterm bei  $\phi(c_F, c_G) \ll r(c_F)$  bei der Berechnung der Gesamtumsatzgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist [33]. Im ersten Fall stellt sich Gleichgewicht zwischen den Phasen ein, und der Umsatz kann unter anderem durch ein größeres Reaktionsvolumen gesteigert werden; im zweiten Fall fällt der Größe der Grenzfläche zwischen den Phasen der entscheidendere Einfluß zu. Sind mehrere Komponenten an der Reaktion beteiligt, so muß für jede Komponente eine eigene Materialbilanz aufgestellt werden.

Bei ausschließlich physikalischen Absorptionsvorgängen wird der Reaktionsterm in Gl. III.1 gleich Null, und die Betrachtung beschränkt sich sinngemäß auf die Teilschritte 1., 2. und 3.b.

### III.2 Einfluß der Dispersion auf den Umsatz in Zweiphasenreaktoren

Die Annahme idealer Strömungszustände in Rührkesseln und Strömungsrohren läßt beim Vergleich experimentell erreichter Umsätze mit berechneten erkennen, daß vollkommene Vermischung und Pfropfenströmung nur ideale Grenzfälle des realen Verhaltens chemischer Reaktoren sind. Deshalb muß bei der Vorausberechnung chemischer Anlagen das Abweichen vom Idealverhalten durch Aufstellung geeigneter Modelle berücksichtigt werden [18], weshalb auch das in Kap. II beschriebene Dispersionsmodell entwickelt wurde. Für einphasige Flüssigkeitsströmung und Reaktionen erster und zweiter Ordnung läßt sich jedoch in dem auch hier unter-

suchten Variablenbereich nur ein geringer Unterschied zwischen realem und idealem Reaktor feststellen [53]. Für den Zweiphasen-austauschreaktor im Gegen- und Gleichstrom zeigen theoretische Berechnungen ähnliche Resultate.

Wie aus den numerischen Beispielen [54, 59, 65] hervorgeht, ist die Dispersion bei diesen Austauschvorgängen nur für geforderte hohe Umsatzgrade ein stark kostensteigernder Faktor, indem Anlage- und Betriebskosten unverhältnismäßig ansteigen. Im allgemeinen aber zieht bei Stoffaustausch mit irreversiblen Reaktionen zweiter und pseudo-erster Ordnung bei Systemen ähnlich dem  $\text{CO}_2$ -NaOH-System die Steigerung der Dispersion um 100% weniger als 1% Umsatzeinbuße nach sich [60] (Abb. 2.III). Lediglich in Blasen-säulen wird die Umsatzeinbuße durch Rezirkulation stärker beeinflußt.

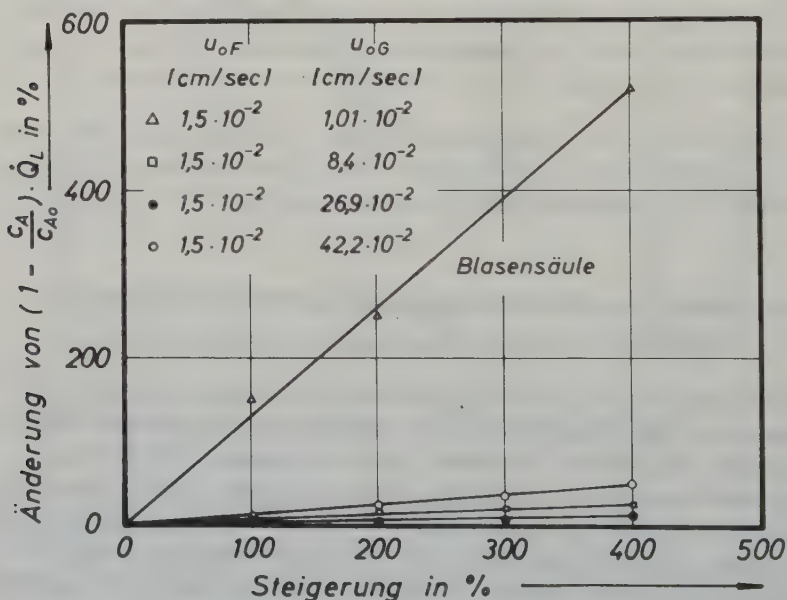


Abb. 2.III Prozentuale Umsatzänderung für prozentuale Steigerung von  $D_{AF}$  [60]

In Analogie zur Blasensäule führt die Vernachlässigung der axialen Dispersion bei Gegenstromextraktionskolonnen ohne Füllkörper, bei denen die kontinuierliche Phase von oben nach unten strömt, zu einer Überdimensionierung von bis zu 30% [61].

Auch bei diesem Reaktortyp erscheint das Dispersionsmodell als ein geeignetes Modell für die kontinuierliche Phase, das dann der Wirklichkeit am ehesten entspricht, wenn die radiale Vermischung so groß ist, daß lokale Inhomogenitäten ausgeglichen werden können. Auf die verteilte Phase läßt sich das Dispersionsmodell hier nur mit Einschränkungen anwenden; aber auch andere Modelle versagen, weil Informationen bezüglich der Größenverteilung und der Wechselwirkungen der Tropfen fehlen [62] (vgl. Kap. II.4.4).

Die Problematik, lückenlose Informationen über das hydrodynamische Verhalten in chemischen Reaktoren zu erhalten, wird offensichtlich, wenn man die Fragen nach dem Einfluß der Dispersion auf den Umsatz umkehrt und nach der Wirkung des Stoffaustausches oder der Reaktion auf die Dispersion fragt. Hier liegen bisher nur wenige experimentelle Untersuchungen vor [5]. Aus diesen Arbeiten geht aber hervor, daß die bei gleichzeitigem Stoffaustausch oder bei Reaktion ermittelten Mischkoeffizienten scheinbar von diesen Mechanismen beeinflußt werden, wenn dabei Rückhaltezeiten, wie Transport über die Phasengrenze oder Chemisorption, eine Rolle spielen. Deshalb verfälschen Tracerexperimente mit in der Flüssigkeit löslichen Gasen die Meßergebnisse, wenn der Stoffübergang nicht in irgendeiner Form bei der Auswertung berücksichtigt wird [5].

Mit ähnlichen Unsicherheitsfaktoren sind die Umsatzberechnungen für stationäre Betriebsweisen behaftet, die mit Dispersionskoeffizienten durchgeführt werden, welche aus instationären Messungen bestimmt wurden [64].

### III.3 Materialbilanzen für stationäre, physikalische Absorption

Führt man die Systemuntersuchung der Zweiphasenaufstromkolonne, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln begonnen wurde, konsequent weiter, indem man jetzt den Einfluß von Dispersion, Stoffaustausch und Reaktion betrachtet und dabei die Veränderung eines Mechanismus durch einen neu hinzukommenden aber nur als vage Möglichkeit zuläßt und deshalb hintenanstellt, so sollte der nächste Schritt die Untersuchung des Einflusses der Hydrodynamik auf den Umsatz bei reinem Stoffaustausch ohne chemische Reaktion sein.

Für stationären Betrieb lauten die Materialbilanzen (III.1 und 2) in dimensionsloser Form (Anhang A.1):

$$\frac{d^2 C_F}{dZ^2} - Bo_F \frac{d C_F}{dZ} + Bo_F N_F (He C_G - C_F) = 0 \quad (III.3)$$

$$\frac{d^2 C_G}{dZ^2} - Bo_G \frac{d C_G}{dZ} - Bo_G N_G (He C_G - C_F) = 0 \quad (III.4)$$

Mit den Randbedingungen [9]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d C_F}{dZ} &= Bo_F C_F \\ - \frac{d C_G}{dZ} &= Bo_G (1 - C_G) \end{aligned} \right\} \text{für } Z = 0^{(+)} \quad (III.5)$$

sowie

$$\frac{d C_F}{dZ} = \frac{d C_G}{dZ} = 0 \quad \text{für } Z = 1^{(+)} \quad (III.6)$$

und

$$C_F(Z = 0^{(-)}) = 0 \quad (III.7)$$

kann dieses System der beiden über den Stoffaustauschterm gekoppelten linearen Differentialgleichungen in der allgemeinen Form gelöst werden (Anhang A.1):

$$C_F = \sum_{j=1}^l A_j \exp [\lambda_j Z] \quad (\text{III.8})$$

$$C_G = \sum_{j=1}^l B_j \exp [\lambda_j Z] \quad (\text{III.9})$$

Durch einen Vergleich dieser Modellgleichungen mit an verschiedenen axialen Meßstellen gemessenen Konzentrationswerten können die noch unbekannten Parameter für den Stoffaustausch  $N_F$  und  $N_G$  berechnet werden, da die hydrodynamischen Parameter  $Bo$  und  $\tau$  im Kap. II durch Korrelationsgleichungen bereits festgelegt werden.

### III.3.1 Die dimensionslosen Stoffaustauschkoeffizienten $N_F$ und $N_G$

#### III.3.1.1 Der Filmkoeffizient $k_F$

Die Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit wird durch hydrodynamische und physikalisch-chemische Faktoren beeinflusst. Experimentell findet man global für Absorptionen ohne Reaktion in der Flüssigphase und bei Stationarität:

$$\phi_V = K'_F (c_F^* - c_F) \quad (\text{III.10})$$

Der volumetrische Gesamtaustauschkoeffizient  $K'_F$  setzt sich hierbei aus der Summe aller Stofftransportwiderstände in den einzelnen Phasen zusammen. Da aber der Gasphasenwiderstand häufig

vernachlässigt werden kann [77, 78], reduziert sich der Gesamtaustauschkoeffizient  $K_F'$  zum volumetrischen Filmkoeffizienten  $k_F'$ . Die stark vereinfachte Bilanz (III.10) ist im Prinzip auf alle im Chemie-Ingenieur-Wesen zu behandelnden Stoffaustauschsysteme anwendbar, wenn man bei gegebener Konzentrationstriebkraft alle den Stoffaustausch beeinflussende Faktoren in dem Proportionalitätsfaktor zusammenfaßt. Dieser Zusammenhang wird oft in Form einer dimensionslosen Kenngrößengleichung angegeben:

$$Sh = f(Re, Sc, Fo) \quad (III.11)$$

Auch die Berechnung von Absorbern nach dem H.T.U.-Verfahren [54, 82], bei dem die Prozeßbedingungen in einer sogenannten Übertragungseinheit wiedergegeben werden, basiert auf einer vereinfachten Materialbilanz und trägt deshalb wenig zum Verständnis der Grundvorgänge bei. Übertragungseinheit und Stoffaustauschkoeffizient sind über

$$(H.T.U.) = \frac{J}{K_F' (1-x)_{ln}} \quad (III.12)$$

miteinander verknüpft [99].

Um detaillierte Vorstellungen über den Stoffaustausch bei turbulent strömenden Medien entwickeln und eine sinnvolle Korrelation der Stofftransportkonstanten mit den Grundvariablen durchführen zu können, ist es vorteilhafter, auf die den obigen Gleichungen zugrunde liegende Differentialgleichung für die Massenerhaltung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta_2 c - \underline{u} \nabla c \quad (III.13)$$

zurückzugehen. In der Gl. (III.13) werden Dispersionsvorgänge, die in der Gesamtbilanz Gl. (III.3 und 4) enthalten sind, vorerst nicht berücksichtigt.

Aus der Bilanz (III.13) leiten sich eine Anzahl von Modellen wie das Filmmodell oder die Penetrationsmodelle ab, die bei allerdings nur eindimensionaler Betrachtung die Transportkonstanten zu interpretieren versuchen [79, 80, 81, 89, 102]. Diese Modelle gelten aber exakt nur in bestimmten, eigens dazu konstruierten Idealapparaturen, deren Hydrodynamik an der Grenzfläche vorausberechenbar ist, was in realen Fällen nur näherungsweise gelingt.

Solche Idealreaktoren sind aber geeignet, physikalisch-chemische Konstanten wie Löslichkeiten von Gasen, Diffusionskoeffizienten oder kinetische Parameter getrennt und mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Sie haben gegenüber ruhenden Systemen [88] den Vorteil, mit verhältnismäßig geringem experimentellen Aufwand kurze Kontaktzeiten zu ermöglichen. Dadurch werden grössere Konzentrationsdifferenzen zwischen der Phasengrenze und dem Inneren der absorbierenden Flüssigkeit vermieden, die den noch nicht berechenbaren Marangoni-Effekt [84, 85] oder die vorwiegend mikroskopische Grenzflächenturbulenz [109] hervorrufen würden. Im Kap. III.4.2 wird ein Fallfilmreaktor (Abb. 3.III und 4.III) zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Reaktionsordnung der Sulfitoxidation eingesetzt. Da diese Konstanten zur Berechnung der spezifischen Austauschfläche im Aufstromreaktor von zentraler Bedeutung sind, wurden für das gut untersuchte System  $\text{CO}_2$ -Luft-Wasser durch Messung des Filmkoeffizienten  $k_F$  Kontrollversuche durchgeführt (Anhang A.2), um die Funktion dieses Reaktors zu überprüfen. Gerade die Geschwindigkeitsverteilung an der Grenzfläche ist es, die bei technischen Stoffaustauschapparaturen nicht oder ungenügend bekannt ist, weil man oft nur die Lineargeschwindigkeiten der strömenden Medien (Kap. II.4.3 und II.4.4) experimentell ermitteln kann. Man hat zwar ausgehend von der Grunddifferentialgleichung (III.13) für einige spezielle Strömungssituationen auch zweidimensionale analytische Lösungen berechnet [33, 104], deren praktische Anwendung aber nur zur Abschätzung des Trends geeignet ist. Deshalb ist man darauf angewiesen, Stoffaustauschkoeffizienten und -flächen experimentell zu bestimmen und in geeigneter Form mit den Grundvariablen zu korrelieren.

Dabei lassen sich im allgemeinen die  $k$ - bzw.  $a$ -Werte nicht getrennt messen, es sei denn, man wählt Verfahren, die sich chemischer Reaktionen bedienen (Kap. III.4) oder aber man versucht, Laborapparaturen zu entwickeln, die die Vorgänge im eigentlichen Reaktor simulieren, um so die gewünschten Parameter zu erhalten [63, 111].

Hierbei ist es gerade im Hinblick auf die Auslegung von Reaktoren anzustreben, den Stoffaustauschkoeffizienten als eine im Gegensatz zur Dispersion mikrokinetischen Größe von Rückvermischungseffekten freizuhalten [64], um die Wirkung der einzelnen Mechanismen auf den Umsatz zu erkennen.

Im wesentlichen unterteilt man beim Gas-Flüssigkeits-Kontakt in zwei Apparateklassen, die sich darin unterscheiden, daß entweder - wie bei Rieselkolonnen - die Flüssigkeit verteilt oder wie bei Blasensäulen die Gasphase dispergiert wird. Analogien mit der Zweiphasenaufstromkolonne lassen sich demnach nur mit der letzteren Kategorie erörtern.

Faßt man die Untersuchungen über den Stoffaustausch bei Blasen und Blasenschwärmen zusammen, wobei Fl-fl-Systeme eingeschlossen sind, so kristallisieren sich folgende Ergebnisse heraus:

1. Für die Stoffaustauschkoeffizienten sind zwei hydrodynamische Bereiche bestimmend, in denen sich Blasen mit einem Durchmesser von  $> 2,5$  mm und einer beweglichen Grenzfläche bzw. solche mit einem von  $< 2,5$  mm und einer starren Grenzfläche ausbilden können. Innerhalb dieser beiden Bereiche wird der Austauschoeffizient nicht mehr von hydrodynamischen Faktoren beeinflusst [106 - 108]. Der Stoffaustausch bei Blasen mit  $d > 2,5$  mm ist größer als bei denen mit ruhender Austauschfläche. Nach [83] gilt für Blasenschwärme mit unbeweglicher Oberfläche

$$\frac{k_F \cdot d}{D} = 2 + 0,31 \left[ \frac{g \cdot d^3}{v_F^2} \right]^{1/3} \left[ \frac{v_F}{D} \right]^{1/2} \quad (\text{III.14})$$

und für die mit beweglicher

$$\frac{k_F \cdot d}{D} = 0,42 \left[ \frac{g \cdot d^3}{v_F^2} \right]^{1/3} \left[ \frac{v_F}{D} \right]^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

Begründen läßt sich dieses Verhalten dadurch, daß sich einer Vergrößerung der Austauschfläche zwischen Gas und Flüssigkeit, z.B. durch Erhöhung des Gasdurchsatzes, eine Verkleinerung der Blasengröße entgegenstellt, so daß der Stoffübergang bis zu einem kritischen Punkt ( $d \approx 2,5$  mm) konstant bleibt, um dann in einem sehr engen Bereich schnell anzusteigen bzw. abzufallen. Es kommt zu einem Gleichgewicht zwischen Koaleszens und Blasenzerteilung [12, 69, 83] .

Diese Ergebnisse konnten sowohl für Rührkessel als auch Blasensäulen bei chemisch und physikalisch unterschiedlichen Systemen experimentell bestätigt werden [100] .

2. In Reaktoren, in denen die Bewegung der verteilten Phase überwiegend auf Gravitationskräften beruht, wird jede zusätzlich dem System zugeführte Energie in Form von höheren Gasdurchsätzen oder bei Rührkesseln durch Erhöhung der Rührergeschwindigkeit nur zur Vergrößerung der Austauschfläche genutzt [83, 106] .
3. Bei Zusätzen von Elektrolyten zeigt sich zwar eine starke Abhängigkeit der Austauschfläche von der Wertigkeit und der Konzentration der gelösten Salze, aber nur ein geringer Einfluß auf den Stoffaustauschkoeffizienten [105, 106] .
4. Die in der Literatur angegebenen, häufig um Größenordnungen abweichenden Stoffübergangskoeffizienten können, wenn sie über eine chemische Reaktion bestimmt wurden, durch Grenzflächenturbulenz verfälscht worden sein, die bei zu großer Absorptionsgeschwindigkeit auftritt [109] .

5. Zusätze von oberflächenaktiven Stoffen stören die Einstellung des Gleichgewichtes, indem sie den Marangoni-Effekt hervorrufen und so den Stoffaustausch erhöhen [110].

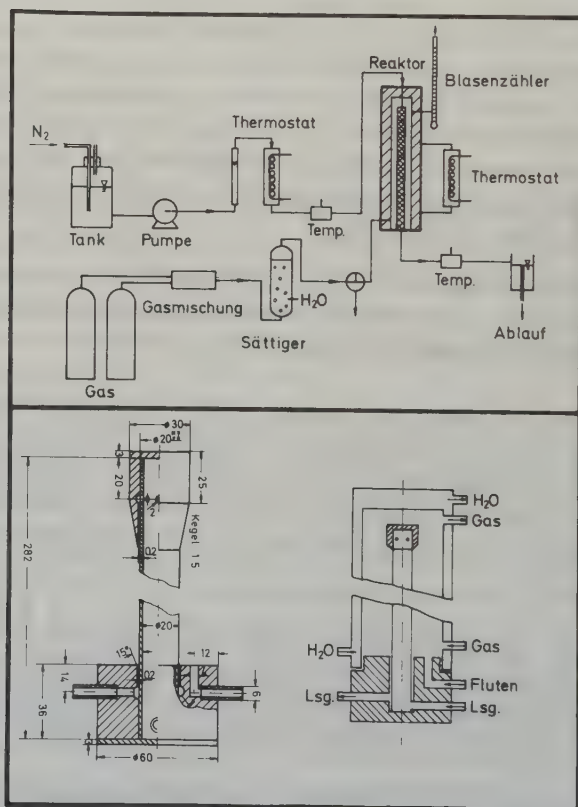


Abb. 3.III Fließschema und Konstruktion des Fallfilmreaktors

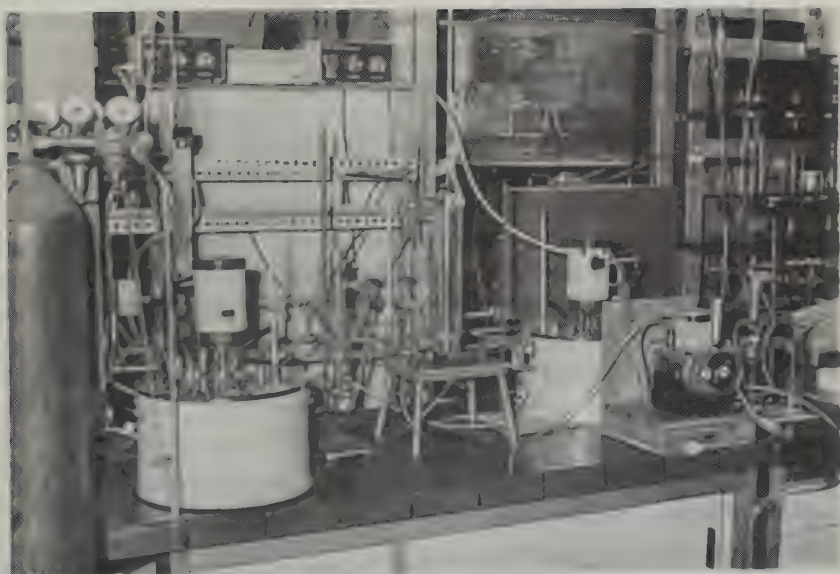


Abb. 4.III Fallfilmreaktor

### III.3.1.2 Die spezifische Austauschfläche a

Die spezifische Austauschfläche  $a$  einer Zweiphasenfüllkörpersäule, definiert als die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit pro Volumeneinheit freien Zwischenraums, ist wie bei Blasensäulen und Rieselreaktoren a priori nicht bekannt und muß deshalb experimentell gemessen werden. Ihre Größe hängt von den hydrodynamischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des jeweils betrachteten Systems ab.

Wegen des visuellen Charakters der Phasengrenze liegt es nahe, zur experimentellen Bestimmung der Austauschfläche entsprechende Verfahren wie Lichtreflexion [112] oder fotografische Aufnahmen, die entweder die Blasengrößenverteilung in der Kolonne direkt [5] oder durch Absaugen in ein durchsichtiges rechteckiges Gefäß [113] festhalten. Aus dem mittleren Blasendurchmesser  $\bar{d}_B$  kann man dann die spezifische Oberfläche aus

$$a = \frac{6 \cdot \epsilon_G}{\bar{d}_B \cdot \epsilon} \quad (\text{III.16})$$

berechnen [33]. Diese Methoden sind aber nicht nur umständlich, sondern beinhalten auch vereinfachende Annahmen, die nur in Ausnahmefällen zutreffen:

1. Lokale Messungen sind nicht repräsentativ für den gesamten Reaktor, weil die Größenverteilung der Blasen an der Reaktorwand anders als innerhalb des Apparates ist [114].
2. Der mittlere Blasendurchmesser wird dadurch verfälscht, daß die Blasen nicht rund sind.
3. Weil die Blasengrößenverteilung in Rohrreaktoren von der Höhe abhängt [12], müssen eine Reihe von Messungen entlang der Rohrachse durchgeführt werden, um nicht nur eine lokale Größenverteilung der Blasen in die Berechnung der Austauschfläche einzubeziehen.

4. Werden die Blasen zum Fotografieren aus dem Reaktor gezogen, so wird evtl. durch Koaleszenz, insbesondere bei großen Gasanteilen, eine falsche Austauschfläche vorgetäuscht [117].

Wegen dieser bei physikalischen Meßmethoden auftretenden Nachteile ist die Anwendung einer homogenen, schnellen chemischen Reaktion in der zusammenhängenden Phase (Kap. III.4) eine genauere Methode zur Bestimmung der Gesamtaustauschfläche. Die bisher für Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Systeme eingesetzten Reaktionen sind in [114] zusammengefaßt. Die hierbei postulierten Vereinfachungen

1. die physikalischen Eigenschaften sind konstant,
2. die Reaktion läuft nur im Grenzfilm der flüssigen Phase ab,
3. bei einer Reaktion zweiter Ordnung ist die Konzentration des Reaktanden in der flüssigen Phase im Überschuß vorhanden,
4. die Austauschfläche kann als eben angesehen werden,
5. die Lineargeschwindigkeit normal zur Austauschfläche kann vernachlässigt werden,
6. der Stoffübergang an der Grenzfläche ist stationär und
7. es existiert kein Widerstand in der verteilten Phase

werden in [115, 116] untersucht und Korrekturfaktoren für das Nichteinhalten der Bedingungen angegeben.

Trotz der Vielzahl der untersuchten Reaktortypen (Rührkessel, Blasensäulen mit und ohne Füllkörper, Glocken- und Siebbodenkolonnen) ist man zur Zeit noch weit davon entfernt, allgemeingültige Korrelationsbeziehungen zwischen der spezifischen Austauschfläche und den Grundvariablen angeben zu können [106]. Selbst die für spezielle Laborapparaturen berechneten Korrelationen kann man nur mit Einschränkungen zur Vorausberechnung von Industriereaktoren benutzen [33]. Deshalb sollen hier lediglich qualitativ die Auswirkungen der Grundvariablen auf die Austauschfläche zusammengefaßt werden. Für Blasensäulen mit und ohne Füllkörper findet man:

1. Die spezifische Austauschfläche wächst mit der Gasgeschwindigkeit [12, 106, 108, 118]. Während REITH [12] sie für geringe Flüssigkeitsgeschwindigkeit ( $u_F = 1$  cm/sec) und Gasgeschwindigkeiten  $u_{OG}$  bis zu 25 cm/sec in Blasensäulen annähernd durch

$$a = \frac{6}{\bar{d}_B} \cdot \frac{1}{\left(2 + \frac{1}{\epsilon_G} - b\right)} \quad (\text{III.17})$$

b: Regressionskonstante  $1 \leq b \leq 2$

$\bar{d}_B$ : mittlerer Blasendurchmesser  
nach SAUTER

wiedergeben konnte, wird sie in [106, 108] für  $u_{OF}$  zwischen 0,1 und 0,5 cm/sec und  $u_{OG}$  bis zu 60 cm/sec mit

$$a \propto u_{OG}^{0,7 \pm 0,2} \quad (\text{III.18})$$

angegeben. Für extrem hohe Gasgeschwindigkeiten wird  $a$  unabhängig von  $u_{OG}$ . Ein Einfluß der Flüssigphase wird erst bei  $u_{OF} > 1$  cm/sec wirksam, und zwar nach [117] im Sinne einer Austauschflächenvergrößerung. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Gleichungen (III.16) und (III.17), da nach eigenen Messungen (vgl. Gl. (II.55)) und nach Literaturangaben [71]  $\epsilon_G$  mit steigendem Flüssigkeitsdurchsatz abnimmt und sich damit auch die spezifische Austauschfläche verkleinert.

2. Bei Blasensäulen mit Füllkörpern erhöht sich die spezifische Austauschfläche in Abhängigkeit von der Art und Größe der Füllkörper um 15 - 80% [16], wenn man  $a$  auf die fluiden Phasen bezieht. Ist allerdings das Volumen der Blasensäule die Bezugsgröße, so verschwindet der Einfluß der Füllkörper [108]; er wird sogar negativ, wenn man bestimmte Gasgeschwindigkeiten überschreitet.

3. Werden reinem Wasser anorganische Salze zugesetzt, so treten die Ionen in Wechselwirkung mit dem Wasser und reduzieren mit steigender Ionenstärke die Koaleszenz der Blasen. Dadurch wird die Austauschfläche beeinflusst und vergrößert [105] (Abb. 5.III).
4. Die spezifische Austauschfläche in Blasensäulen wird von dem Verhältnis Kolonnenhöhe zu Kolonnendurchmesser im Bereich von 3 bis 12 nicht beeinflusst [47]. Wird dieser Bereich überschritten [12], so wächst die spezifische Austauschfläche mit dem Durchmesser und fällt mit der Kolonnenhöhe [117].

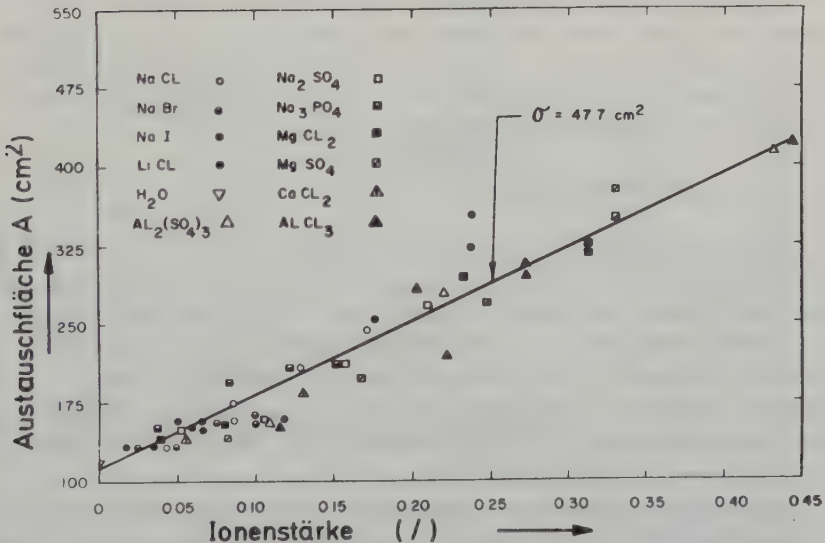


Abb. 5.III Abhängigkeit der Austauschfläche von der Ionenstärke [105]  
(σ : Standardabweichung)

5. Mit steigender Temperatur nimmt die spezifische Austauschfläche ab [108].
6. Nimmt die Viskosität der Flüssigphase zu, so wird ebenso wie bei steigender Ionenstärke die Koaleszenz der Blasen verhindert und die spezifische Austauschfläche nimmt zu [108].

### III.3.2 Das System CO<sub>2</sub>-Luft-Wasser in Zweiphasenaufstromkolonnen

Bei einer physikalischen Absorption ohne chemische Reaktion lassen sich durch Umsatzmessungen Stoffübertragungskoeffizienten  $k_F$  und spezifische Austauschflächen  $a$  nicht getrennt, sondern nur als Produkt bestimmen. Rein physikalische Absorption liegt dann vor, wenn der Austauschvorgang nicht durch eine chemische Reaktion in der Flüssigphase beendet wird. Ein solcher Prozeß läuft bei der Absorption von CO<sub>2</sub>-Luft-Gemischen im Wasser ab, der trotz der reversiblen "Reaktion"



als rein physikalisch anzusehen ist [74].

Mißt man demnach an verschiedenen Stellen des Rohrreaktors die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen, so liefert eine nichtlineare Regression zwischen gemessenen und nach den Gleichungen (III.8) bzw. (III.9) berechneten Konzentrationen bei vorgegebenen Bo-Zahlen die dimensionslosen Stoffübergangswerte  $N_F$  bzw.  $N_G$ , aus denen sich das Produkt  $k_F \cdot a$  ergibt.



Luft aus einem Kompressor D und mit  $\text{CO}_2$  aus einer Stahlflasche E erfolgte über zwei Strömungsmesser F und G. Die Dosierung der beiden Gase in den gewünschten Zusammensetzungen konnte über das den Gesamtdruckabfall anzeigende Manometer M und den bei diesem Druck geeichten Gasströmungsmesser F und G vorgenommen werden. Bei gegebenem Gesamtgasdurchsatz mußte sich also ein Gesamtdruckabfall einstellen, und mit Hilfe der Eichkurven konnte jede beliebige Gaszusammensetzung gewählt werden (Abb. 7.III).

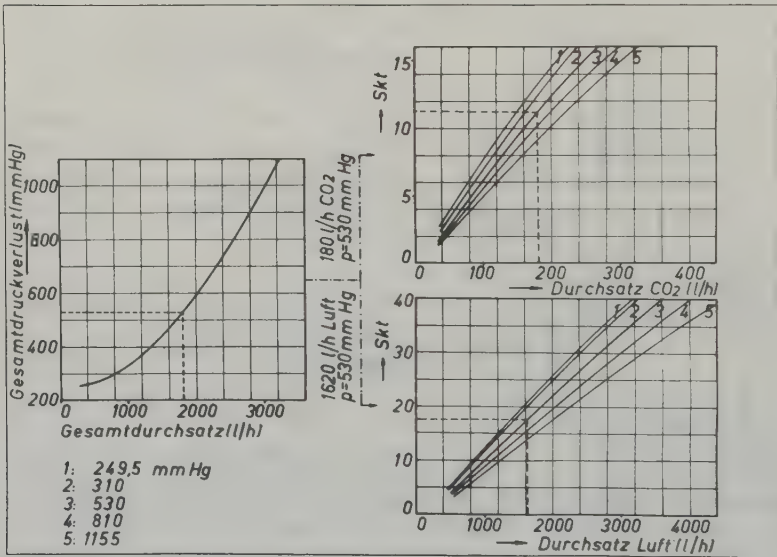


Abb. 7.III

Eichkurven zur Gasdosierung

Die Leerraumgeschwindigkeit des durch die Düsenplatte H (Abb. 6.III) eintretenden Gases konnte bis auf 5,03 cm/sec (entsprechend 3200 l/h) erhöht werden.

Auf drei Meßebenen wurden sowohl Gas- als auch Flüssigkeitsproben entnommen und kontinuierlich über Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) bzw. Glaselektroden analysiert, bis der stationäre Zustand erreicht war. Die WLD's wurden vorher mit Hilfe von Gasmischpumpen geeicht, während der Gehalt an gelöstem  $\text{CO}_2$  über die experimentell gefundene Beziehung [75]

$$\lg c_F = 11,468 - 2,100 p_H \quad (\text{III.19})$$

festgestellt werden konnte (Abb. 8.III).

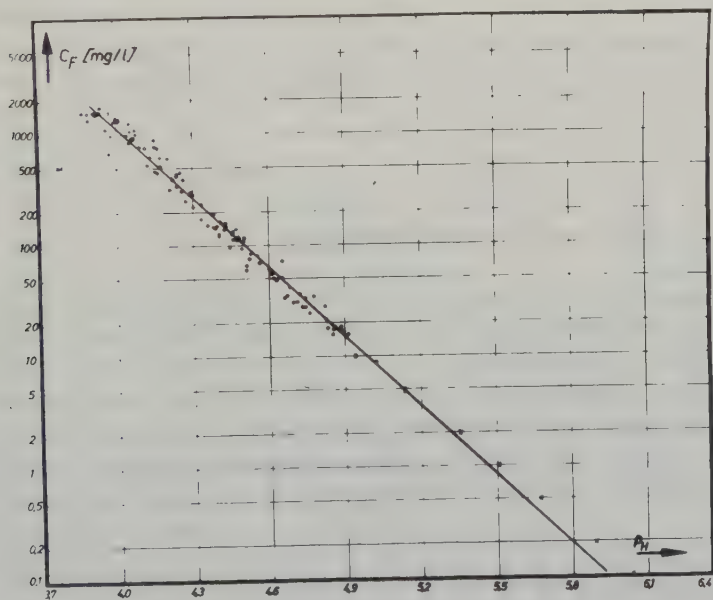


Abb. 8.III  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $c_F$  als Funktion des  $p_H$ -Wertes [75]

Weitere Flüssigkeitsproben wurden an der Düsenplatte und direkt am Ablauf der Kolonne gezogen.

Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse für einige Versuche sind in der Tabelle 1,III zusammengefaßt. Wie zu erwarten, war die Kolonne für die stationären Absorptionsversuche wegen der hohen Löslichkeit des  $\text{CO}_2$  im Wasser überdimensioniert, so daß nur etwa  $1/3$  der Kolonnenhöhe wirksam werden konnte.

Dies zeigte sich insbesondere bei den Versuchen, bei denen die Relativgeschwindigkeit zwischen Gas- und Flüssigphase groß war ( $u_G \gg u_F$ ), so daß im verbleibenden Teil der Kolonne wegen geringer  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Gas sogar Desorption auftreten konnte. Die Differenzen in den Bilanzen zwischen Gas- und Flüssigphase von ungefähr  $\pm 10\%$  bezogen auf die Gaseingangskonzentration lassen sich zum einen durch fehlerbehaftete Durchflußeinstellungen an den Rotamessern und die hierauf basierende berechnete Eingangskonzentration  $c_{\text{OG}}$  und zum anderen durch Analysenfehler erklären.

### III.3.2.2 Der Verteilungskoeffizient He

Da zur Messung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration der flüssigen Phase eine quantitative Beziehung zwischen ihr und dem  $p_H$ -Wert experimentell ermittelt werden mußte (Gl. (III.19)), konnte gleichzeitig über die dabei gewonnenen Meßdaten ohne weiteren experimentellen Aufwand die hier interessierende Abhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen der Gas- und Flüssigphase erhalten werden [75]. Der Henry-Koeffizient wurde bei einer Wahrscheinlichkeit von 99% zu

$$\text{He} = 0,892 \left[ \frac{\text{mg CO}_2}{1_{\text{H}_2\text{O}}} \middle/ \frac{\text{mg CO}_2}{\text{Nl}_{\text{Gas}}} \right] + 8,3925 \cdot 10^{-3}$$

bestimmt (Abb. 9.III). Dieser Wert liegt im Bereich von Literaturdaten, die für das System  $\text{CO}_2$ /Luft/Wasser bei  $20^\circ\text{C}$  zwischen 0,891 und 1,12 angegeben werden.

| Vers.-<br>Nr. | $u_{OG}$<br>[cm/sec] | $u_{OF}$<br>[cm/sec] | $D_{aG}$<br>[cm <sup>2</sup> /sec] | $D_{aF}$<br>[cm <sup>2</sup> /sec] | M I   | M II             | M III<br>$c_F$ [mg/l]<br>$c_G$ [mg/l] | M IV           | M V    | Bilanz<br>Eing.<br>Ausg.<br>[g/min] |
|---------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------|------------------|---------------------------------------|----------------|--------|-------------------------------------|
| 11            | 0,92                 | 0,18                 | 86,84                              | 6,08                               | 17,99 | 107,59<br>160,99 | 132,4<br>149,9                        | 140,1<br>160,9 | 123,8  | 1,827                               |
| 21            | 0,92                 | 0,18                 | 86,84                              | 6,08                               | 44,87 | 762,9<br>662,0   | 732,2<br>635,1                        | 686,4<br>653,1 | 664,4  | 7,955<br>7,903                      |
| 31            | 0,92                 | 4,04                 | 135,95                             | 7,54                               | 4,18  | 31,4<br>84,1     | 43,8<br>37,5                          | 42,9<br>44,7   | 42,2   | 2,375<br>2,335                      |
| 41            | 0,92                 | 4,04                 | 135,95                             | 7,54                               | 19,7  | 136,3<br>384,7   | 201,1<br>84,1                         | 203,2<br>98,4  | 196,0  | 9,819<br>9,924                      |
| 51            | 4,90                 | 0,18                 | 184,08                             | 7,55                               | 18,5  | 153,99<br>166,4  | 148,9<br>155,6                        | 137,9<br>161,0 | 133,99 | 8,879<br>8,862                      |
| 61            | 4,90                 | 0,18                 | 184,08                             | 7,55                               | 28,6  | 770,0<br>787,2   | 715,0<br>805,1                        | 691,2<br>787,2 | 707,5  | 43,752<br>43,368                    |
| 71            | 4,90                 | 4,04                 | 288,17                             | 9,38                               | 3,51  | 91,9<br>107,3    | 94,2<br>84,1                          | 89,5<br>92,9   | 93,7   | 9,759<br>8,892                      |
| 81            | 4,90                 | 4,04                 | 288,17                             | 9,38                               | 19,3  | 452,3<br>536,7   | 506,4<br>420,4                        | 505,1<br>438,3 | 496,7  | 50,663<br>45,599                    |

Tabelle 1, III Versuchsbedingungen und Ergebnisse einiger Versuche bei der stationären CO<sub>2</sub>-Absorption

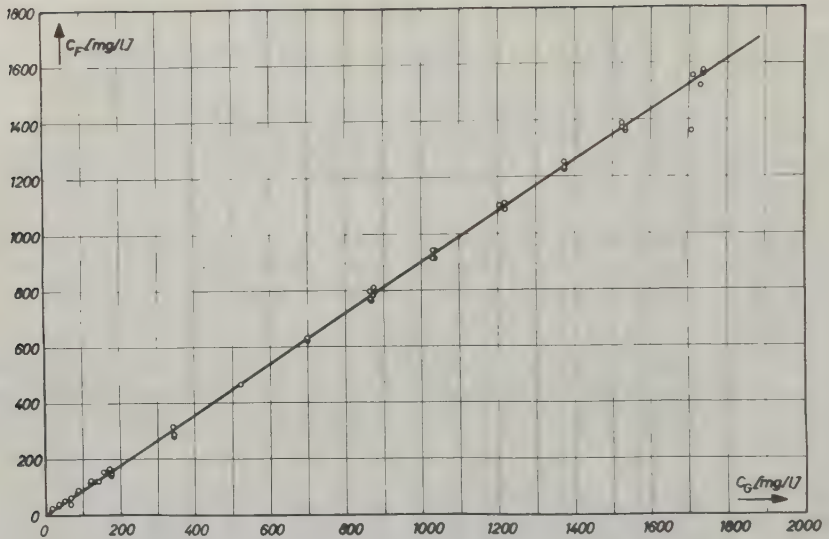


Abb. 9.III Henry-Gerade für das System  $\text{CO}_2$ /Luft/Wasser  
bei 21 °C und Atmosphärendruck [75]

Für die Temperaturabhängigkeit (Gl. (III.20)) ergab sich ein  
nach der Art des Arrhenius-Gesetzes exponentieller Verlauf:

$$\ln H_e = - 5,844 + 1683,319/T \quad (\text{III.20})$$

Die Abb. 9.III zeigt die Henry-Gerade, und in der Abb. 10.III  
ist die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten darge-  
stellt.

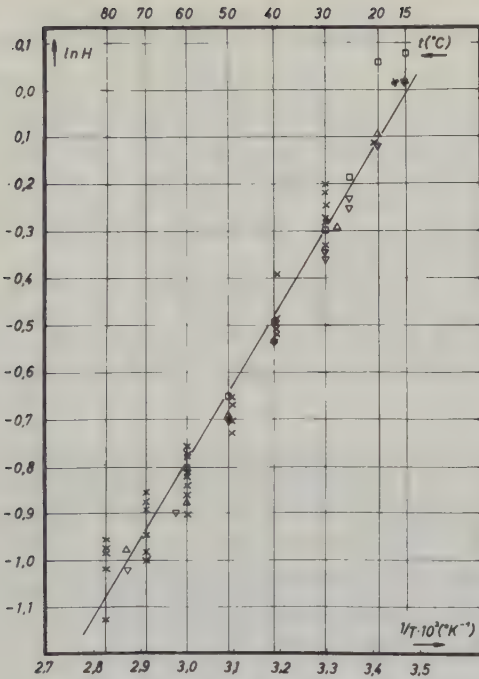
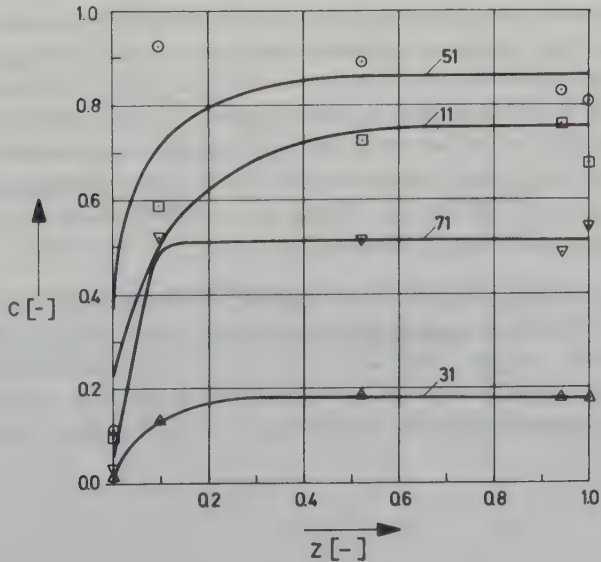


Abb. 10.III  
Abhängigkeit des Henry-  
Koeffizienten He von der  
Temperatur [75]

Abb. 11.III  
Stationäre  
 $\text{CO}_2$ -Absorption  
(F1-Phase,  
— berechnet)



### III.3.2.3 Versuchsauswertung der stationären physikalischen CO<sub>2</sub>-Absorption

Die dimensionslosen Stoffübergangszahlen  $N_F$  und  $N_G$  und hieraus das Produkt  $k_F \cdot a$  lassen sich bestimmen, paßt man über eine Quadratsummenminimierung die theoretischen analytischen Lösungen der beiden Materialbilanzen (Gl. (III.3 und 4)) an die gemessenen Konzentrationen der verschiedenen Meßebenen an. Die übrigen Parameter  $\epsilon'_F$ ,  $\epsilon_G$ ,  $D_{aF}$  und  $D_{aG}$ , zusammengefaßt in den mittleren Verweilzeiten  $\tau$  und den Bodensteinzahlen  $Bo$ , wurden nach den in den Kapiteln II.4.3 und II.4.4 aufgestellten "integralen" Korrelationsgleichungen berechnet. Dieses Vorgehen hat allerdings insofern Nachteile, als

1. alle Meßfehler, die man bei den Probeentnahmen [86] und bei der Analyse des CO<sub>2</sub>-Gehaltes macht, allein auf die Stoffübergangszahlen übertragen werden;
2. sich durch die "integralen" Korrelationsbeziehungen für die relativen Zwischenräume und Dispersionskoeffizienten systematische Abweichungen der Stoffübergangszahlen ergeben.

Während die Ursache dieser Fehlerquellen eindeutig zugeordnet werden kann, müssen andere evtl. mögliche in ihrem Einfluß erst noch bestätigt werden. So wurden den Korrelationsgleichungen aus Kap. II Meßergebnisse zugrunde gelegt, die durch instationäre Messungen in zwar physikalisch ähnlichen Systemen, aber ohne Stoffübergang gewonnen wurden und die ebenso wie die Fehler, die vielleicht durch die Annahme zeitlicher Konstanz der Parameter (vgl. Kap. II.4.5) in die Berechnung eingebracht werden, zu einer Verfälschung der volumetrischen Stoffübergangszahlen beitragen könnten.

In der Abb. 11.III sind einige typische Versuchsergebnisse und die hieran angepaßten Konzentrationsverläufe dargestellt. Die Kurven zeigen, daß nach etwa 1/3 der Gesamtkolonnenlänge der Gleichgewichtszustand erreicht wird und daß sich bei hohen Flüssigkeitsdurchsätzen (Versuche 31 und 71) eine relativ gute

Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell ergibt. Bei niedrigen Flüssigkeitgeschwindigkeiten (Versuche 11 und 51) hingegen macht sich gegen Reaktorende durch Desorption eine Verringerung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Flüssigkeit bemerkbar. Bemerkenswert bei allen Versuchen ist die im Mittel etwa 50%-ige Differenz zwischen gemessener und berechneter Eingangskonzentration an der Stelle  $Z = 0^{(+)}$ . Aufgrund dieser Tatsache läßt sich aber ein Modellmangel der Randbedingungen Gl. (III.5) nicht ohne weiteres ableiten, bevor nicht alle Fehlerquellen exakt einer Ursache zugeordnet und auch bestimmt werden können. In der Literatur sind bisher keine Untersuchungen beschrieben, die experimentell die Randbedingungen des Dispersionsmodells bestätigt hätten.

Die Tabelle 2,III zeigt die volumetrischen Austauschkoeffizienten als arithmetische Mittelwerte der einzelnen Versuchsserien, deren Niveaus auf die Minimal- und Maximaleinstellung der für die Versuchsanordnung möglichen Gas- und Flüssigkeitsdurchsätze gelegt wurden. Übereinstimmend mit der Literatur wächst das Pro-

| $\frac{u_{oF}}{u_{oG}}$ | 0,18 [cm/sec]                                                                 | 4,04 [cm/sec]                                                                 |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 0,92<br>[cm/sec]        | Versuchsserie: 11-15<br>21-23<br>$k_{Fa} = 0,03149 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$ | Versuchsserie: 31-33<br>41-45<br>$k_{Fa} = 0,09005 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$ |
| 4,9<br>[cm/sec]         | Versuchsserie: 51-53<br>61-62<br>$k_{Fa} = 0,05946 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$ | Versuchsserie: 71-73<br>81-82<br>$k_{Fa} = 0,4094 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$  |

Tabelle 2,III  $k_{Fa}$ -Werte aus stationärer  $\text{CO}_2$ -Absorption

dukt aus  $k_F \cdot a$  sowohl mit  $u_{OG}$  als auch mit  $u_{OF}$  [117]. Ein grafischer Vergleich dieser Ergebnisse mit Literaturwerten zusammen mit denen aus Versuchen mit einer langsamen chemischen Reaktion (Kap. III.4.4) und aus dynamischen  $CO_2$ -Absorptionsversuchen (Kap. III.5) wird im Kap. III.6 durchgeführt und diskutiert.

### III.4 Theoretische Grundlagen des Stofftransportes mit chemischer Reaktion

Reagiert ein in der flüssigen Phase absorbiertes Gas A mit einem dort vorhandenen Reaktanden B, so treten Absorption und Reaktion in Konkurrenz, je nachdem, welcher Vorgang für die Bildung des Produktes geschwindigkeitsbestimmend wirkt (Kap. III.1). Eine charakteristische Größe für den Einfluß der Reaktion auf die Absorptionsgeschwindigkeit ist der Quotient aus der Konzentration an der Austauschfläche und derjenigen, die sich im Kern der Flüssigkeit einstellt. Je kleiner dieses Verhältnis ist, desto stärker wird der Einfluß einer Reaktion in Richtung einer Beschleunigung des Absorptionsvorganges sein, indem sie die Potentialdifferenz zwischen Austauschfläche und Flüssigkeitskern vergrößert.

Dieser als Sättigungsgrad  $V_g$  bezeichnete Quotient allein genügt jedoch nicht, den Einfluß von Absorption und Reaktion vollkommen zu erfassen. Ist nämlich die Flüssigkeit im Vergleich zur Absorptionsschicht sehr tief, so läßt sich eine eventuelle Beschleunigung durch eine Reaktion nicht erkennen. Deshalb definiert man einen Beschleunigungsfaktor  $\beta$ , der besagt, um wieviel schneller ein Absorptionsvorgang im Vergleich zur reinen physikalischen Absorption abläuft. Er ist definiert als:

$$\beta = \frac{\text{absorbierte Mole mit Reaktion}}{\text{absorbierte Mole ohne Reaktion}} \left[ \frac{\text{Mole/cm}^2 \text{ sec}}{\text{Mole/cm}^2 \text{ sec}} \right] \quad (\text{III.21})$$

Für eine irreversible Reaktion n-ter Ordnung erhält man sowohl aus dem Film- als auch aus dem Penetrationsmodell als Näherungslösung für den Beschleunigungsfaktor [33, 126]:

$$\beta = \sqrt{1 + Ha^2} \quad (III.22)$$

$$Ha = \frac{\sqrt{\frac{n}{n+1}} k_n \cdot c_A^{*n-1} D_A}{k_F} \quad (III.23)$$

und für den Sättigungsgrad aus der Filmtheorie

$$V_g = \frac{1}{1 + Hl \cdot Ha^2} \quad (III.24)$$

Hl ist eine apparatespezifische Kenngröße, die das Verhältnis des Volumens des Flüssigkeitskerns zum Volumen der eigentlichen Diffusionszone wiedergibt ( $\epsilon V/A\delta$ ).

Aufgrund dieser Kenngrößen lassen sich über die für die Bruttoumsatzgeschwindigkeit  $r_A$  verantwortlichen Teilschritte folgende Aussagen machen [33]:

Bei relativ kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten ( $Ha < 0,3$ ) kann man über den Grad der Sättigung entscheiden, ob Stoffübergang oder Reaktion den Bruttoumsatz beeinflussen.

$$\begin{aligned} 1a) \quad Ha < 0,3 \quad Ha^2 Hl \ll 1 \quad V_g &= 1 \\ r_A &= k_n \cdot V_F \cdot c_A^{*n} \end{aligned} \quad (III.25)$$

$$\begin{aligned} b), \quad Ha^2 Hl = 1 \quad V_g &= 0,5 \\ r_A &= k_n \cdot V_F \cdot c_A^{*n} \cdot V_g^n \\ &= k_F \cdot A \cdot c_A^{*n} (1 - V_g) \end{aligned} \quad (III.26)$$

$$\begin{aligned} c) \quad Ha^2 Hl \gg 1 \quad V_g &\rightarrow 0 \\ r_A &= k_F \cdot A \cdot c_A^{*n} \end{aligned} \quad (III.27)$$

Die Kriterien (1a - c) zeigen, daß bei unveränderten Reaktions- und Stofftransportgeschwindigkeitskonstanten mit steigendem Hl der Einfluß der Reaktion abnimmt; der Sättigungs- und damit auch der Wirkungsgrad des Apparates wird geringer.

In den Fällen 2) und 3) verläuft die Reaktion im Vergleich zu 1a - c) verhältnismäßig schnell. Hierbei können sowohl Reaktion und Absorption eine Rolle spielen (Fall 2), oder aber nur die Reaktion ist für den Umsatz verantwortlich (Fall 3). Bemerkenswert für die Kriterien 1c), 2) und 3) ist, daß der Umsatz wegen  $V_g \rightarrow 0$  nicht mehr von der Hydrodynamik der Flüssigphase abhängt [12, 135].

$$2) \text{ Ha} = 1 \quad \text{Ha}^2 \text{Hl} \gg 1 \quad V_g \rightarrow 0$$

$$r_A = \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot k_n \cdot c_A^{*n-1} \cdot D_A + k_F^2} \cdot A \cdot c_A^* \quad (\text{III.28})$$

$$3) \text{ Ha} \gg 1 \quad \text{Ha}^2 \text{Hl} \gg 1 \quad V_g \rightarrow 0$$

$$r_A = \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot k_n \cdot c_A^{*n-1} \cdot D_A} \cdot A \cdot c_A^* \quad (\text{III.29})$$

Die Kriterien 1) bis 3) ermöglichen es nun, den Geschwindigkeitsbereich auszuwählen, in dem die einzelnen Konstanten  $k_n$ ,  $k_F \cdot A$  oder  $A$  experimentell bestimmt werden können. Setzt man voraus, daß die Kinetik einer Reaktion in der Flüssigphase bekannt ist und folgende Bedingungen erfüllt sind:

- a) der Gasphasenwiderstand ist zu vernachlässigen und
- b) die absorbierte Komponente reagiert vollständig innerhalb eines Films an der Grenzfläche (Kriterium 3)),

dann läßt sich die effektive Austauschfläche der Zweiphasenaufstromkolonne bestimmen.

Hierzu ist die Oxidation wässriger Sulfitlösungen eine geeignete Reaktion, deren Geschwindigkeitskonstante sich für Kobaltkonzentrationen zwischen  $3 \cdot 10^{-6}$  und  $10^{-3}$  kmol  $\text{Co}^{++}/\text{m}^3$  und  $p_{\text{H}}$ -Werten zwischen 7,5 und 8,5 um den Faktor 300 [12] variieren läßt.

### III.4.1 Das System Natriumsulfit/Wasser-Sauerstoff

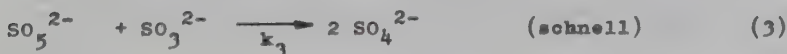
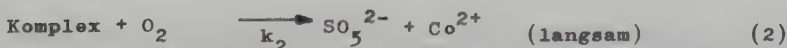
Die Absorption von Sauerstoff in einer wässrigen Natriumsulfit-Lösung, in der die Sulfit-Ionen nach der stöchiometrischen Gleichung



oxidiert werden, ist in den letzten Jahrzehnten sehr intensiv untersucht worden, um Wechselwirkungen von Stoffübergang und simultaner chemischer Reaktion aufzuklären.

Da hier über diese von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen positiv katalysierte Reaktion die spezifische Austauschfläche und die volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten in dem Zweiphasenreaktor bestimmt werden sollen, ist eine korrekte Anwendung dieser in den nächsten Abschnitten zu besprechenden Methoden nur dann möglich, wenn man die kinetischen Parameter genau kennt; aber gerade hier gibt die Literatur eine Vielzahl sich scheinbar widersprechender Ergebnisse. Faßt man die Erkenntnisse zusammen und ordnet sie, so entsteht ein doch relativ einheitliches Bild der Reaktion:

1. Der Reaktionsmechanismus [130] der durch  $\text{Co}^{++}$ -Ionen katalysierten Reaktion sieht in einem ersten Gleichgewichtsschritt eine Komplexbildung zwischen  $\text{SO}_3^{--}$  - und  $\text{Co}^{++}$ -Ionen vor, wonach in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Komplex mit Sauerstoff reagiert und Carosche-Säure bildet, die dann die Sulfit-Ionen oxidiert:



Der Kobaltkomplex konnte im UV-Bereich nachgewiesen werden. Da die Konzentration des Komplexes gering und quasi-stationär ist, folgt

$$\frac{d[\text{Komplex}]}{dt} = 0 = k_1[\text{Co}^{2+}][\text{SO}_3^{2-}] - k_{-1}[\text{Komplex}] - k_2[\text{Komplex}][\text{O}_2]$$

Bezeichnet man die Anfangskonzentration an Kobaltionen mit  $[\text{Co}^{2+}]_0$ , so ist

$$[\text{Co}^{2+}] = [\text{Co}^{2+}]_0 - [\text{Komplex}]$$

und daraus

$$[\text{Komplex}] = \frac{k_1[\text{Co}^{2+}]_0[\text{SO}_3^{2-}]}{k_1[\text{SO}_3^{2-}] + k_{-1} + k_2[\text{O}_2]}$$

Für den Verbrauch an Sauerstoff erhält man dann:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{SO}_3^{2-}] [\text{O}_2]}{k_1 [\text{SO}_3^{2-}] + k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]}$$

Aufgrund der langsamen Reaktion (2) ist

$$k_2 [\text{O}_2] \ll k_{-1}$$

und man erhält

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 ([\text{Co}^{2+}]_0 + k_v) [\text{SO}_3^{2-}] [\text{O}_2]}{k_1 [\text{SO}_3^{2-}] + k_{-1}} \quad (\text{III.30})$$

Die Konstante  $k_v$  wurde eingeführt, um Verunreinigungen, die ebenfalls katalytisch wirksam waren, berücksichtigen zu können.

2. Die beschleunigende Wirkung von Kobalt als Katalysator ist seiner Konzentration proportional [127, 132, 134]. Bei hohen Konzentrationen ( $[\text{Co}^{++}] > 3 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^3)$ ) und abhängig vom  $p_{\text{H}}$ -Wert ist die Proportionalität nicht gewährleistet, weil sich ein brauner Niederschlag bildet. Auch bei geringeren Konzentrationen kann, hervorgerufen durch ein örtliches Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von Kobalthydroxid, ein Ausfallen von Kobalt erfolgen [131].
3. Die Absorptionsgeschwindigkeit erhöht sich ebenfalls linear mit steigendem  $p_{\text{H}}$ -Wert [134, 135]. In Gegenwart von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen wird der Erhöhung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes durch das Löslichkeitsprodukt Grenzen gesetzt.
4. Absorbiert man zuerst den Sauerstoff in Wasser und vermischt diese Lösung dann mit einer Lösung von Sulfit und Katalysator, so ist mit Sicherheit der Einfluß des Stoffüberganges ausgeschaltet [130, 133]. Hierbei findet man bei Sulfitkonzentrationen  $\leq 0,2 \text{ kmol}/\text{m}^3$  [130] eine Reaktionsordnung von eins bezogen auf Sulfit. Dieses Ergebnis wird auch bestätigt, absorbiert man den Sauerstoff direkt aus der Gasphase in die Sulfitlösung und ist die Reaktion schnell genug [131, 132]: In diesem Fall wird in der Gleichung (III.30)  $k_{-1} \gg k_1 \cdot [\text{SO}_3^{2-}]$ .

Bei Sulfitkonzentrationen  $\geq 0,2 \text{ kmol}/\text{m}^3$  [130, 135] (in [131] erst ab  $\geq 0,4 \text{ kmol}/\text{m}^3$ ) hängt die Reaktion nicht mehr von den Sulfit-Ionen ab. Dies wird zwar von einigen Autoren [134, 136] bestritten, wie aber in [135, 137] überzeugend gezeigt wird, sind die Abweichungen von der Reaktionsordnung null bei Konzentrationen  $\geq 0,2 \text{ kmol}/\text{m}^3$  auf vermehrte Verunreinigungen zurückzuführen, die die Reaktion hemmen.

5. Noch nicht eindeutig geklärt ist die Frage der Reaktionsordnung bezogen auf Sauerstoff. Während einige Autoren [130, 131, 132, 127] eine Reaktionsordnung von eins finden, geben andere [12, 134] eine solche von zwei an. Inzwischen konnten

aber diese Unterschiede insofern geklärt werden [135, 136, 137], als bei geringen Sauerstoffpartialdrücken  $p_{O_2} \sim 0,2 \text{ atm}$  eine Reaktionsordnung von zwei und bei  $p_{O_2} \geq 1 \text{ atm}$  eine von eins vorliegt. Strittig ist aber, ob der Übergang in einem sehr engen Bereich [135] oder stetig [136] vor sich geht. In dieser Arbeit ( $p_{O_2} = 0,1 \text{ bis } 0,98 \text{ atm}$ ) wurde im Mittel eine Reaktionsordnung von 2,09 bezogen auf Sauerstoff gemessen (vgl. Tabelle 3, III).

6. Sehr gravierende Einflüsse üben Verunreinigungen, die entweder in den verwendeten Chemikalien oder im Wasser vorhanden sind, auf die Reaktion aus. Sie sind neben dem Wechsel in der Reaktionsordnung (Punkt 5) für die vielen Fehlinterpretationen und Mißverständnisse bei der Beurteilung der kinetischen Parameter verantwortlich [135, 137]. Analytisch lassen sich diese meist katalytisch negativ wirkenden Substanzen nur schwer erfassen. In [135] wird eine Methode angegeben, die die Einflüsse von Verunreinigung erfaßt und kinetische Parameter auf der Grundlage "hypothetischer" Sulfitkonzentrationen, d.h. reiner Substanzen, berechnen läßt. Die angegebenen Korrekturgleichungen lassen nunmehr einen Vergleich der von anderen Experimentatoren gemessenen Werte zu. Für eingesetzte Chemikalien inklusiv ihrer Verunreinigungen müssen allerdings die kinetischen Parameter jeweils neu bestimmt werden, da sich hieraus andere Größen, wie Austauschflächen und Stoffübergangskoeffizienten, ableiten.

#### III.4.2 Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter der Sulfit-Oxidation im Fallfilmreaktor

Absorbiert man Sauerstoff in einen laminaren Film einer Sulfitlösung und ist die sich anschließende Reaktion schnell genug ( $Ha > 3$ ), so reagiert das absorbierte Gas in einer sehr dünnen Schicht an der Kontaktoberfläche ( $v_g \rightarrow 0$  [33]) und die Hydrodynamik der Flüssigphase kann vernachlässigt werden (Kap. III.4).

Sorgt man weiter für eine so hohe Sulfitkonzentration, daß am Reaktionsort durch Verarmung an Sulfitonen ein zusätzlicher Transportwiderstand vermieden wird, und sind  $p_H$ -Wert und Temperatur konstant, dann hängt die Absorptions- oder Bruttoumsatzgeschwindigkeit nur noch von der Sauerstoffkonzentration ab:

$$r_{O_2} = \sqrt{\frac{2}{n+1} k_n \cdot c_{O_2}^{*n-1} \cdot D_{O_2} \cdot A \cdot c_{O_2}^*} \quad (III.31)$$

Die Versuche zur Bestimmung der Reaktionsordnung  $n$  und -geschwindigkeitskonstanten  $k_n$  wurden in den im Kap. III.3.1.1, Abb. 3.III gezeigten Fallfilmreaktor durchgeführt.

Aus einem Vorratsbehälter, der unter  $N_2$ -Atmosphäre stand, wurde die Sulfitlösung (100 gr  $Na_2SO_3 \cdot O_{aq}^{+}$ )/1 vollentsalztem Wasser;  $Co^{++}$ -Ionen als Katalysatoren) über eine Kreiselpumpe und einen Rotamesser nach Thermostatisierung dem Reaktor<sup>++)</sup> zugeführt. Der Flüssigkeitsdurchsatz betrug 30 ml/min und war damit gerade so hoch, daß keine Wellenbildung an der Oberfläche sichtbar und dadurch die Austauschfläche mit der geometrischen Fläche identisch wurde.

Die Gasdosierung erfolgte durch eine Gasmischpumpe, über die sich der Sauerstoffgehalt zwischen 10 und 100% einstellen ließ. Das Gas wurde befeuchtet und ebenfalls thermostatisiert. Die Parameter  $n$  und  $k_n$  wurden aus den Versuchen durch lineare Regression bestimmt. Dazu wurde die Gleichung (III.31) durch Logarithmieren in eine lineare Form gebracht und mit dem Henry-Gesetz

$$c_{O_2}^* = p_{O_2} / (He \cdot R \cdot T) \quad (III.32)$$

umgeformt in:

$$\lg r_{O_2} = \lg \left[ \frac{A \cdot R \cdot T}{p_{ges} - p_{H_2O}} \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot k_n \cdot D_{O_2}} \right] + \frac{n+1}{2} \lg \left[ \frac{p_{O_2}}{He \cdot R \cdot T} \right] \quad (III.33)$$

+) Technisches Natriumsulfit der BASF

++) Eine genaue Beschreibung des Reaktors und der Versuchsdurchführung wird in [131] gegeben.

Nach der Regression ließ sich aus der Steigung die Reaktionsordnung und aus dem Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante berechnen. Zu beachten ist, daß  $n$  und  $k_n$  in der Gl. (III.33) nicht unabhängig voneinander bestimmt werden und daß Versuchsfehler, die sich in der Steigung bemerkbar machen, sich auch in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten niederschlagen.

In der Abb. 12.III sind für drei  $\text{Co}^{++}$ -Konzentrationen die Meßergebnisse wiedergegeben. Die Versuchsbedingungen dazu zeigt die Tabelle 3,III zusammen mit Literaturwerten und einen Teil der eigenen Messungen bei  $20^\circ\text{C}$ . Aus den vorliegenden Ergebnissen

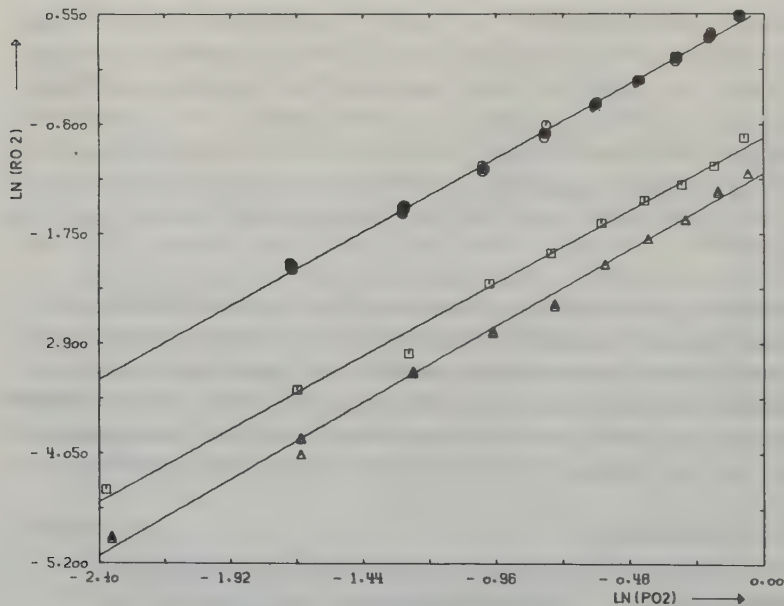


Abb. 12.III Absorptionsgeschwindigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes für drei Kobaltkonzentrationen,  $T = 30^\circ\text{C}$  und  $p_{\text{H}} = 8.00$ .

ist eine Reaktionsordnung von zwei bezogen auf Sauerstoff anzunehmen. Die höheren Geschwindigkeitskonstanten resultieren wahrscheinlich aus Verunreinigungen des technischen Natriumsulfits (vgl. Kap. III.4.1).

| t<br>[°C] | C <sub>Co</sub> <sup>++</sup><br>[Mol/cm <sup>3</sup> ] | p <sub>H</sub> | k <sub>2</sub><br>[cm <sup>3</sup> /Mol,sec] | n    | Symbol<br>Abb.12.III | Lit.  |
|-----------|---------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------|------|----------------------|-------|
| 20        | 2,0 · 10 <sup>-6</sup>                                  | 8,0            | 1,00 · 10 <sup>12</sup>                      | 2,25 | -                    |       |
| 20        | 6,9 · 10 <sup>-7</sup>                                  | 8,0            | 6,54 · 10 <sup>9</sup>                       | -    | -                    | [12]  |
| 20        | 6,9 · 10 <sup>-7</sup>                                  | 8,0            | 2,4 · 10 <sup>10</sup>                       | 2,09 | -                    |       |
| 20        | 2,0 · 10 <sup>-7</sup>                                  | 8,0            | 1,71 · 10 <sup>9</sup>                       | -    | -                    | [131] |
| 20        | 2,0 · 10 <sup>-7</sup>                                  | 8,0            | 6,47 · 10 <sup>8</sup>                       | 1,93 | -                    |       |
| 20        | 1,0 · 10 <sup>-7</sup>                                  | 8,0            | 8,62 · 10 <sup>8</sup>                       | -    | -                    | [131] |
| 20        | 1,0 · 10 <sup>-7</sup>                                  | 8,0            | 2,1 · 10 <sup>8</sup>                        | 1,91 | -                    |       |
| 20        | 3,0 · 10 <sup>-8</sup>                                  | 8,0            | 2,33 · 10 <sup>8</sup>                       | -    | -                    | [131] |
| 20        | 3,0 · 10 <sup>-8</sup>                                  | 8,0            | 2,66 · 10 <sup>7</sup>                       | 1,83 | -                    |       |
| 30        | 4,91 · 10 <sup>-6</sup>                                 | 8,0            | 1,03 · 10 <sup>11</sup>                      | 1,96 | -                    | [12]  |
| 30        | 4,0 · 10 <sup>-6</sup>                                  | 8,0            | 3,15 · 10 <sup>12</sup>                      | 2,23 | 0                    |       |
| 30        | 1,97 · 10 <sup>-6</sup>                                 | 8,0            | 4,52 · 10 <sup>10</sup>                      | 2,02 | -                    | [12]  |
| 30        | 2,0 · 10 <sup>-6</sup>                                  | 8,0            | 1,12 · 10 <sup>11</sup>                      | 2,19 | □                    |       |
| 30        | 1,0 · 10 <sup>-6</sup>                                  | 8,0            | 2,48 · 10 <sup>10</sup>                      | -    | -                    | [131] |
| 30        | 1,0 · 10 <sup>-6</sup>                                  | 8,0            | 5,05 · 10 <sup>11</sup>                      | 2,34 | Δ                    |       |

Tabelle 3,III Versuchsbedingungen und Ergebnisse der reaktionskinetischen Messungen der Sulfitoxidation

### III.4.3 Versuche zur experimentellen Ermittlung der spezifischen Austauschfläche und deren Auswertung

Die in der Abb. 6.III skizzierte Versuchseinrichtung wurde lediglich so modifiziert, daß die Sulfitlösung im Kreislauf gefahren werden konnte. Um die während der Dauer eines Experiments durch Pumpenenergie und Reaktion erzeugte Wärme abzuführen, mußte ausserdem ein Kühler in den Kreislauf geschaltet werden. Alle Versuche wurden bei 30 °C und einer Anfangskonzentration von 120 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/l H<sub>2</sub>O durchgeführt. Die zu Beginn eines Versuches durch den Kobaltkatalysator hell-violette Lösung verfärbte sich während der Versuche nach hellgelb bis braun, und auf den Füllkörpern bildete sich ein brauner Niederschlag von Kobalthydroxid (vgl. Kap. III.4.1). Deshalb wurde die Kobaltkonzentration mitgemessen [131]<sup>+</sup> und so eingestellt, daß sie bei dem p<sub>H</sub>-Wert 8 im Mittel 2 · 10<sup>-3</sup> Mol/l betrug. Je nach den Versuchsbedingungen wurden in Abständen von 5 bis 30 min Proben gezogen und aus der Differenz zweier zeitlich aufeinanderfolgenden Analysenergebnisse [152] der durch Luftsauerstoff oxidierte Anteil an Natriumsulfit bestimmt, bis die Sulfitkonzentration in der Kolonne ungefähr auf die Hälfte abgesunken war. Da zur Oxidation eines Mols Natriumsulfit ein halbes Mol Sauerstoff benötigt wird, ergibt sich für den Bruttoumsatz an Sauerstoff:

$$r_{O_2} = - \frac{1}{2} v_F \frac{\Delta c_{SO_3}^{2-}}{\Delta t} \quad (III.34)$$

Die Berechnung der spezifischen Austauschfläche erfolgte nach den beiden sequentiellen Optimierungsmethoden, Fibonacci-Suche und Lagrange-Interpolation [150], mit einer Quadratsummenminimierung als Zielfunktion zwischen dem über die Gasphasenbilanz [12] (Anhang A.3)

---

<sup>+</sup>) Da bei der in [131] beschriebenen Co<sup>++</sup>-Bestimmungsmethode Sulfit-Ionen stören, wurde der Probe Jod zur Oxidation der Sulfitionen zugegeben.

$$\frac{d}{dz} \left( u_G \frac{p_{O_2}}{RT} \right) - D_{aG} \frac{d^2}{dz^2} \left( \frac{p_{O_2}'}{RT} \right) + \frac{a'}{\epsilon_G} \sqrt{\frac{2}{n+1}} k_n D_{O_2} \left( \frac{p_{O_2}}{HeRT} \right)^{3/2} = 0 \quad (III.35)$$

berechneten Sauerstoffumsatz und dem gemessenen.

Die nichtlineare Differentialgleichung (III.35) wurde nach einem in [151] beschriebenen, iterativen numerischen Verfahren gelöst (Anhang A.3). Der Grundgedanke dieser Methode ist, daß man einen zusätzlichen Wert an einem Rand schätzt und dann die notwendige Änderung dieses Wertes bestimmt, damit die nach [9] vorgegebenen Randbedingungen erfüllt werden. Der Vorteil eines solchen Vorgehens liegt darin, daß man explizite Integrationsroutinen verwenden kann, weil das Problem in ein Anfangswertproblem überführt wurde. Um den angenommenen Wert zu verbessern, wird hier die Newton-Iteration

$$p_{O_2}^{i+1}(1) = p_{O_2}^i(1) - \frac{f[0, p_{O_2}^i(1)]}{\frac{d}{dp_{O_2}}(1) f[0, p_{O_2}^i(1)]} \quad (III.36)$$

angewendet, wobei der Ableitungsterm durch die simultane Lösung einer zweiten aus der Originalgleichung entstandenen nichtlinearen Differentialgleichung, der sogenannten Variationsgleichung, ausgedrückt wird. Mit der Variationsgleichung wird zwar der numerische Aufwand nicht verringert, die Genauigkeit der Ableitung in Gl. (III.36) aber erhöht, weil sie direkt aus der Originalgleichung hervorgeht. Das Iterationsverfahren wird beendet, wenn

$$| \Delta p_{O_2}(1) | < \epsilon \quad (III.37)$$

Ordnet man die Auswertergebnisse (Tabelle 4,III) in den Bereich von Literaturangaben [154] ein (Abb. 13.III) und versucht, einen Zusammenhang aufzuzeigen, so wird deutlich, daß ein Vergleich nur unter Vorbehalten durchgeführt werden kann, weil die Konzentrationen der die spezifische Austauschfläche beeinflussenden Faktoren (vgl. Kap. III.3.1.2) sehr unterschiedlich sind. Erschwerend tritt hinzu, daß das Niveau der Einflußgrößen oft nicht angegeben und somit eine Interpretation ihrer Wirkung auf die spezifische Austauschfläche unmöglich wird.

Die Abb. 13.III zeigt vorwiegend solche Versuche, die nach der Methode einer schnellen chemischen Reaktion erhalten wurden. Hierauf beruhen auch die eigenen Messungen, und nach [154] ist dieses Vorgehen den physikalischen Absorptionsversuchen vorzuziehen (vgl. Kap. III.3.1.2), weil so, wie die eigenen Versuche zeigten, eine gute Reproduzierbarkeit erreicht und der Effekt einzelner Variablen im allgemeinen deutlicher erkannt wird.

So vergrößert sich im Bereich [12] von unten nach oben mit dem Kolonnendurchmesser (unten:  $d_t = 14$  cm; oben:  $d_t = 29$  cm) einer Blasensäule auch die Austauschfläche. Dieser Einfluß läßt sich allerdings wegen zu großer Streuungen im Bereich [108,2] (Streuung = Breite des Bereichs) nicht mehr erkennen. Da aber die Kolonnendurchmesser kleiner ( $d_t = 6,6$  und  $10$  cm) als in [12] sind, muß er zu geringeren  $a$ -Werten verschoben sein.

Bei Blasensäulen mit Füllkörpern kehrt sich der Einfluß von  $d_t$  um, wie durch die Bereiche [108,1] ( $d_t = 10$  cm) und [108,3] ( $d_t = 20$  cm) gezeigt wird. Die hier wiedergegebene Breite hat ihre Ursache in verschiedenen Füllkörperabmessungen. Als Beispiel für den Einfluß der Zähigkeit auf die Koaleszens der Blasen und damit auf  $a$  gelten die Kurven [69,1 und 2], bei denen die Zähigkeit von 2 nach 1 ansteigt.

Geht man von Blasensäulen ohne Schüttung auf solche mit Füllkörpern über, so findet man größere spezifische Austauschflächen, wie die Bereiche [108,2] und [108,1] verdeutlichen. Im Wider-

| Vers.-<br>Nr. | $\dot{Q}_G$<br>[1/h] | $\dot{Q}_F$<br>[1/h] | $\varepsilon_G$<br>[-]<br>(Gl. 16) | $\varepsilon_F$<br>[-] | $u_{oG}$<br>[cm/sec] | $u_{oF}$<br>[cm/sec] | $D_{AG}$<br>[cm <sup>2</sup> /sec]<br>Gl. (II.56) | $a$<br>[1/cm] |
|---------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------------------|---------------|
| 1, a-c        | 600                  | 120                  | 0,1074                             | 0,5404                 | 0,92                 | 0,18                 | 86,13                                             | 0,9233        |
| 2, a-c        | 600                  | 2640                 | 0,1074                             | 0,5404                 | 0,92                 | 4,04                 | 134,84                                            | 1,0723        |
| 3, a-b        | 1275                 | 2640                 | 0,1446                             | 0,5302                 | 1,95                 | 4,26                 | 189,00                                            | 1,7259        |
| 4             | 2500                 | 1200                 | 0,1980                             | 0,4498                 | 3,83                 | 1,84                 | 227,93                                            | 2,5462        |
| 5, a-c        | 3400                 | 120                  | 0,2316                             | 0,4162                 | 5,21                 | 0,18                 | 187,34                                            | 3,0819        |
| 6, a-c        | 3400                 | 2640                 | 0,2316                             | 0,4162                 | 5,21                 | 4,04                 | 293,28                                            | 2,5483        |
| 7             | 4000                 | 600                  | 0,2523                             | 0,3955                 | 6,13                 | 0,92                 | 254,45                                            | 3,2512        |

$He = 69,0 \text{ (Mol/cm}^3)_G \text{ (Mol/cm}^3)_F$ ;  $\sigma_F = 60,8 \text{ dyn/cm}$ ;  $v_F = 1,063 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{/sec}$ ;  $\rho_F = 1,0868 \text{ g/cm}^3$ ;  
 $D_{O_2} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{/sec}$ ;  $v_G = 0,160 \text{ cm}^2 \text{/sec [153]}$

Tabelle 4, III Versuchdaten und Ergebnisse der Sulfitoroxidation zur Bestimmung der spezifischen Austauschfläche a

spruch dazu stehen allerdings die Bereiche [108,1] (Füllkörpersäule) und [12] (Blasensäule). Sie überlagern sich und lassen keinen Unterschied in den Austauschflächen erkennen. Die Ursache könnte in den unterschiedlichen chemischen Systemen zu suchen sein. Vergleichbar sind aber die eigenen Messungen mit dem unteren Bereich von [12]. In beiden Arbeiten wurden das gleiche  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -System und sich kaum unterscheidende Kolonnendurchmesser benutzt. In der Zweiphasenaufstromkolonne liegt die Austauschfläche deutlich höher und nimmt wegen des noch nicht erreichten Gleichgewichtes zwischen Koaleszenz und Zerteilung der Blasen mit steigenden Gasdurchsätzen sehr viel schneller zu als bei der Blasensäule. Zu höheren Gasströmungsgeschwindigkeiten hin bewirkt eine Erhöhung des Flüssigkeitsdurchsatzes eine Verlangsamung der Flächenvergrößerungsgeschwindigkeit (Kurve a). Die Abnahme der spezifischen Austauschfläche mit höheren Flüssigkeitgeschwindigkeiten erklärt sich aus einer Verkleinerung der Reibung zwischen der Gas- und Flüssigphase und äußert sich in einer Abnahme von  $\epsilon_G$  (vgl. Kap. III.3.1.2, unter Punkt 1.) und damit von a.

Die Literaturzusammenstellung in der Abb. 13.III macht eindrucksvoll deutlich, daß man zur Zeit noch weit davon entfernt ist, Blasensäulen oder gepackte Kolonnen auch nur annähernd optimal auslegen zu können, weil die Ergebnisse einzelner Autoren zu stark differieren. Es scheint, als ob häufig Meßergebnisse aus der Literatur übernommen und zur Weiterführung eigener Arbeiten verwendet werden, die auf die tatsächlich vorliegenden Systeme nicht mehr zutreffen. Darüber hinaus werden meist nur einzelne Grundgrößen unter Konstanthaltung aller anderen Variablen variiert. Man verhindert dadurch die Formulierung von allgemeingültigeren Korrelationsgleichungen, weil Wechselbeziehungen mit den anderen Variablen nicht erkannt werden können.

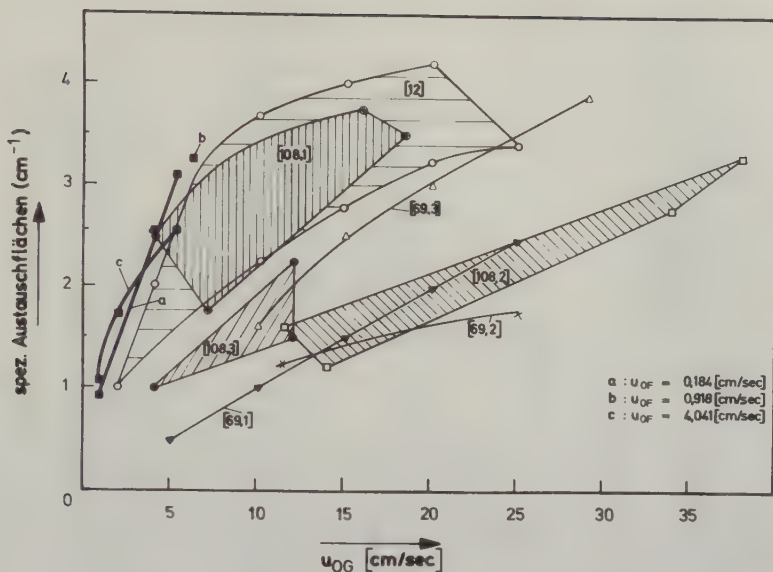


Abb. 13.III Spezifische Austauschfläche als Funktion der Gasgeschwindigkeit  $u_{OG}$

Angaben zu den Literaturhinweisen:

[108,1]: Blasensäule mit Füllkörpern,  $d_t = 10$  cm

[108,2]: Blasensäule, Gegen- und Gleichstrom,  $d_t = 6,6$  und  $10$  cm

[108,3]: Blasensäule mit Füllkörpern,  $d_t = 20$  cm

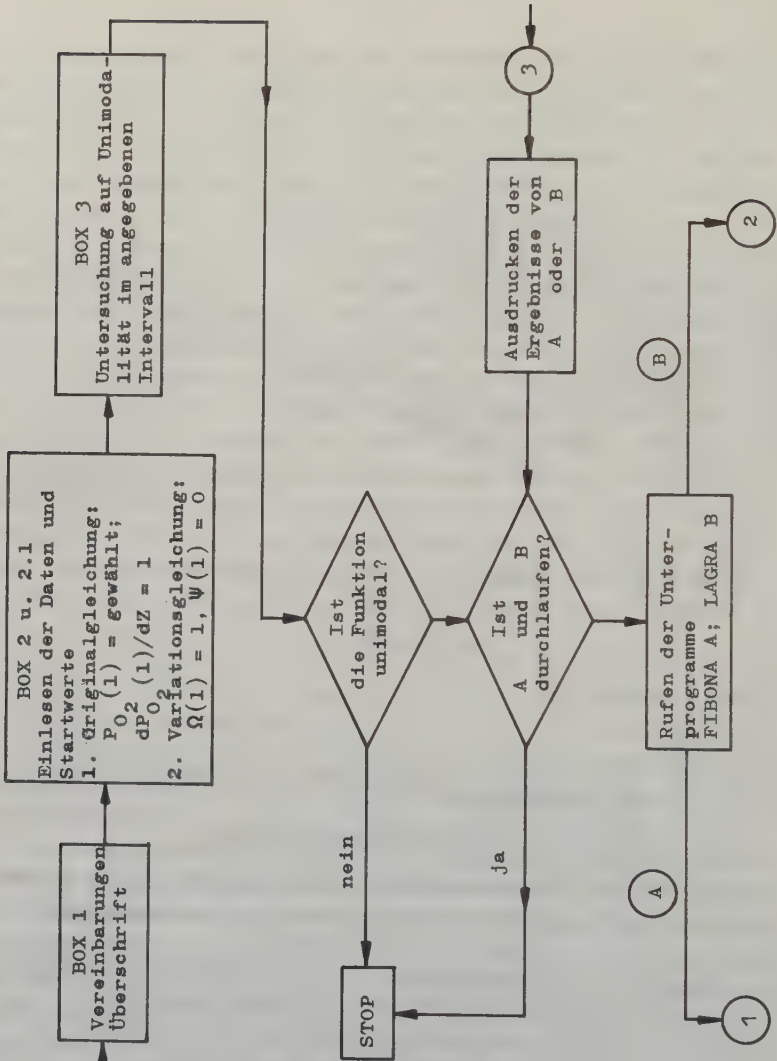
[69,1]: Blasensäule,  $CO_2$ -NaOH-System (2n)

[69,2]: Blasensäule,  $CO_2$ -NaOH-System (1n)

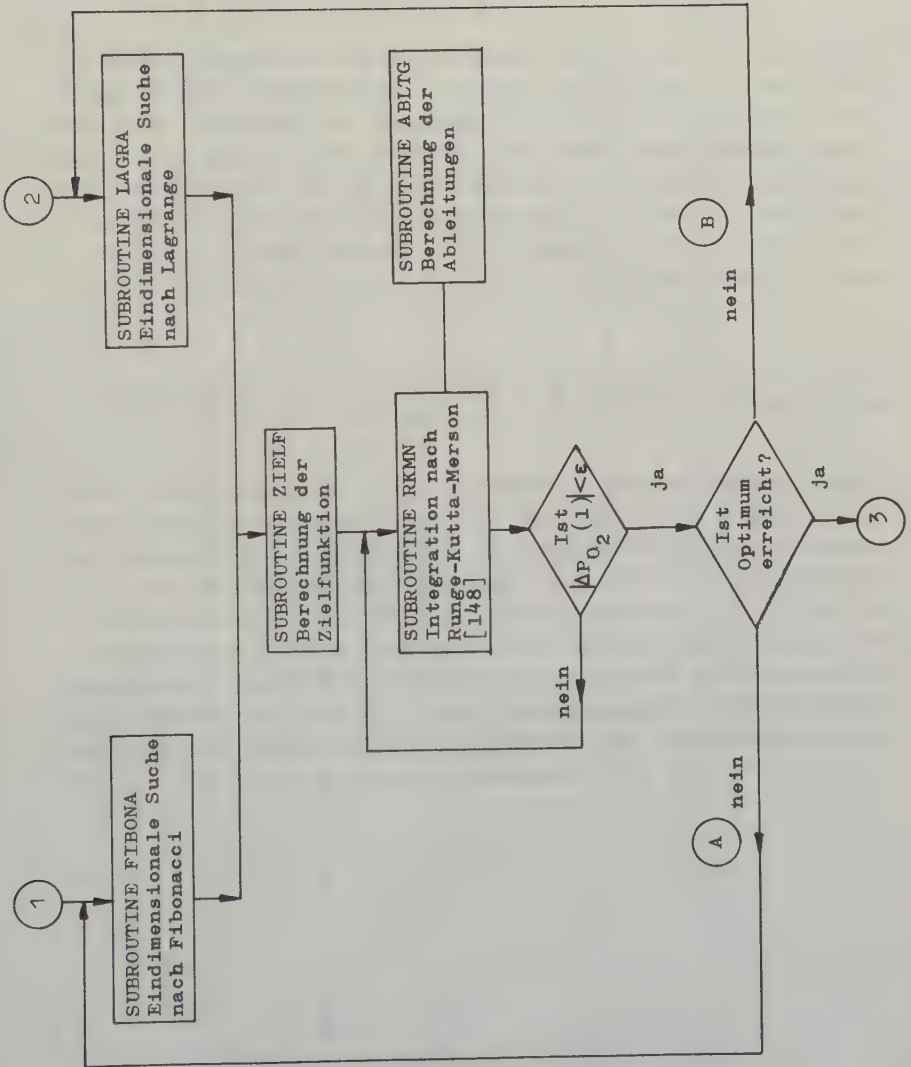
[69,3]: Blasensäule,  $CO_2$ - $N_2$ - $H_2O$ -System

[12]: Blasensäule,  $Na_2SO_3$ - $H_2O$ - $O_2$ -System  $d_t = 14$  und  $29$  cm

a,b,c : eigene Messungen



Blockschema zum Programm LINEAR  
[148, 150]



Blockschema zum Programm LINEAR  
(Fortsetzung)

#### III.4.4 Versuche zur experimentellen Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten über die Sulfitoxidation und deren Auswertung

Verringert man die Kobaltkonzentration in der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung auf  $1 \cdot 10^{-5}$  Mol/l, so wird der Bereich relativ schneller Reaktionen ( $\text{Ha} > 3$ ) verlassen und der Bruttoumsatz bei gegebenem Sauerstoffpartialdruck vom Stoffübergang bestimmt ( $\text{Ha} < 0,3$ ). Da weiterhin bei Füllkörpersäulen die Kenngröße  $\text{Hl}$  in der Größenordnung von 100 liegt [33] und die Oxidationsreaktion noch so schnell abläuft, daß der Sättigungsgrad  $V_g$  gegen null geht, liegt der Fall 1c) aus Kap. III.4 vor. Über die Gasphasenbilanz

$$\frac{d}{dz} \left( u_z \frac{p_{\text{O}_2}}{RT} \right) - D_{a,G} \frac{d^2}{dz^2} \left( \frac{p'_{\text{O}_2}}{RT} \right) + k_F \frac{a'}{\epsilon_G} \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{\text{He} \cdot R \cdot T} \right) = 0 \quad (\text{III.38})$$

läßt sich nach denselben experimentellen und numerischen Methoden (Anhang A.3) wie bei der Berechnung der spezifischen Austauschfläche das Produkt aus  $k_F \cdot a'$  bestimmen. Die Versuche wurden wieder bei 30 °C, einer Anfangskonzentration von 120 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_3/1 \text{ H}_2\text{O}$  und einem  $p_{\text{H}}$ -Wert von 8 durchgeführt. In der Tabelle 5, III sind die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse zusammengefaßt. Auch sie unterstützen die Annahme, daß sowohl für steigenden Flüssigkeitsdurchsatz als auch bei Erhöhung der Gasgeschwindigkeit das Produkt aus  $k_F \cdot a$  ansteigt, wobei allerdings der Einfluß der letzteren Variablen größer ist.

| $u_{OG}$<br>[cm/sec] | $u_{OF}$<br>[cm/sec] | $D_{a,G}$<br>[cm <sup>2</sup> /sec] | $\epsilon_G$<br>[-] | $\epsilon_F$<br>[-] | $k_{F,a'}$<br>[sec <sup>-1</sup> ] | $k_{F,a}$<br>[sec <sup>-1</sup> ] |
|----------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 0,92                 | 0,18                 | 86,13                               | 0,1074              | 0,5405              | 0,01152                            | 0,017783                          |
| 0,92                 | 4,04                 | 134,83                              | 0,1074              | 0,5405              | 0,01327                            | 0,020485                          |
| 5,21                 | 0,18                 | 187,34                              | 0,2316              | 0,4162              | 0,02605                            | 0,040213                          |
| 5,21                 | 4,04                 | 293,28                              | 0,2316              | 0,4162              | 0,03519                            | 0,054322                          |

Tabelle 5,III Versuchsbedingungen und Ergebnisse zur Bestimmung von  $k_{F,a}$  aus der Sulfit-oxidation

### III.5 Dynamische Untersuchungen zur Bestimmung der Stoffaustauschkoeffizienten

Im Kap. II.1 und 2 wurde festgestellt, daß auf systemspezifische Befragungssignale charakteristische Antwortsignale erhalten werden, die nach einer Regression zwischen Experiment und Modellgleichung Aussagen über Modellparameter zulassen. Es muß also zumindest grundsätzlich möglich sein, die Parameter eines Stoffaustauschprozesses mit und ohne nachfolgender Reaktion und mit einer geeigneten Störfunktion gemeinsam zu bestimmen. Allerdings läßt sich auch vorhersagen, daß damit der mathematische und numerische Aufwand wegen der Vielzahl zu bestimmender Parameter so erheblich ansteigt, daß diese dynamische Methode für praktische Anwendungen in vielen Fällen, wie zum Beispiel für regelungstechnische Aufgaben, nicht angewendet werden kann. Solche Untersuchungen sollten aber durchgeführt werden, um genauere Vorstellungen über die ablaufenden Teilschritte dieser Prozesse zu gewinnen und um die postulierten Modelle auf ihre Eignung hin zu überprüfen [149, 159]. Dies kann letztlich dazu führen, begründete Vereinfachungen an den Modellgleichungen anzubringen, die dann wiederum die Kontrollaufgaben erleichtern. Erst in jüngerer Zeit ist es aufgrund größerer und schnellerer Computer gelungen, die Parameter ganzer Prozeßeinheiten nach der Impulsmethode zu bestimmen, wie zum Beispiel für Extraktions- [119, 120, 121] und Absorptionskolonnen [40, 149]. In einigen Arbeiten über Blasensäulen [27] und Zweiphasenaufstromkolonnen [5] wird zwar bei der Bestimmung der Gasphasenvermischung mit einem Gasimpuls der Einfluß der Gastracerlöslichkeit entsprechend eines Stoffüberganges untersucht, aber nicht mit der Konsequenz, hierüber Parameter zu berechnen. Welche Bedeutung dynamische Untersuchungsmethoden annehmen können, zeigt eine Arbeit [122], die sich theoretisch unter anderem mit den Strömungsverhältnissen des Blutes und den Stoffaustauschorganen wie Lunge, Gehirn und Leber befaßt.

### III.5.1 Theoretische Grundlagen der Impulsmarkierung mit löslichen Gasen

Bei der Untersuchung der hydrodynamischen Eigenschaften von Aufstromkolonnen (Kap. II) war es möglich, die beiden Phasen formal zu entkoppeln, indem Störsignale aufgebracht wurden, die in der jeweils nicht betrachteten Phase unlöslich waren. Markiert man aber die Gasphase mit einem Impuls eines in der Flüssigkeit absorbierbaren Gases, so werden die Bilanzen über den Austauschterm wieder gekoppelt. Reagiert die übertragene Komponente, so sind die Kriterien für den Stoffübergang mit chemischer Reaktion (vgl. Kap. III.4) anzuwenden und es können je nach den Reaktionsbedingungen entsprechende Vereinfachungen vorgenommen werden.

Theoretische Parameterstudien für Einphasenströmung und Reaktionen erster Ordnung, womit gleichzeitig der Fall des Stoffübergangs mit langsamer Reaktion unter den Voraussetzungen  $Ha < 0,3$ ,  $Ha^2 Hl \ll 1$  und  $V_g = 1$  beschrieben wird, zeigen, daß [159]:

1. mit steigender Damköhler-Zahl der Frequenzgehalt  $/F(i\omega)/$  insbesondere bei hohen Bodensteinzahlen verglichen mit dem gleichen Vorgang ohne Reaktion sehr viel schneller abfällt;
2. die Phasenverschiebung  $\angle \{F(i\omega)\}$  gegenüber Änderungen der Damköhler- und der Bodenstein-Zahl praktisch unempfindlich und deshalb zur Parameterbestimmung ungeeignet ist;
3. sich unterschiedliche Randbedingungen mit wachsenden Damköhler-Zahlen durch wachsende Unterschiede im Frequenzgehalt äußern.

Reagiert der Tracer in der Flüssigkeit nach einer langsamen Reaktion erster Ordnung, jetzt aber unter den Bedingungen  $Ha < 0,3$ ,  $Ha^2 Hl \gg 1$  und  $V_g = 0$ , so läßt sich die umgesetzte Menge aus der Bilanz der Gasphase berechnen. Unter Einhaltung dieser Voraussetzungen wurde bei der Absorption eines  $CO_2$ -

Impulses in einer NaOH-Lösung gefunden [149], daß bei Rieselkolonnen das Dispersions- und Zellenmodell zur Beschreibung geeigneter sind als die Bilanz für das ideale Strömungsrohr. Nach Anpassung des Frequenzgehaltes und der Phasenverschiebung des theoretischen, komplexen Frequenzganges an die Experimente wurde, wie schon in anderen Untersuchungen festgestellt, daß das Argument des Frequenzganges zur Modellunterscheidung nicht empfindlich genug ist. Bemerkenswert ist weiterhin, daß der theoretische Verlauf des Betrages der komplexen Übertragungsfunktion für die Gasphase

$$/F_{G/G}(i\omega)/ = \left| \frac{y_G(i\omega)}{x_G(i\omega)} \right|$$

im Gegensatz zu dem aus Gas- und Flüssigphase

$$/F_{F/G}(i\omega)/ = \left| \frac{y_F(i\omega)}{x_G(i\omega)} \right|$$

gebildeten nicht oszilliert und daß über  $/F_{G/G}(i\omega)/$  eine bessere Anpassung an die Experimente erfolgen kann. Sie führte in diesem speziellen Fall zur Möglichkeit, Modelle zu unterscheiden.

Bei der Behandlung von Stoffaustauschprozessen ohne nachfolgende Reaktion nach dem Dispersionsmodell sind die Bilanzen beider Phasen in die Berechnung der Übertragungsfunktion einzubeziehen. Da für diesen Fall eine allgemeine analytische Lösung nicht existiert, wurde in [40] versucht, durch die Gasphasenbilanz ohne Stoffaustauschterm den Vorgang zu erfassen. Dieser Versuch führte aber zu unbefriedigenden Ergebnissen insofern, als experimentelle Beobachtungen und theoretischer Kurvenverlauf zu höheren Frequenzen hin stark voneinander abwichen. Deshalb sollten in dieser Arbeit die Bilanzen simultan ohne Vereinfachungen numerisch gelöst und durch Variation der Parameter der Frequenzgehalt des komplexen Frequenzganges über die Parseval-Beziehung an die Experimente angepaßt werden (Anhang A.4). Es zeigte sich aber, daß die benötigte Rechenzeit zu lang war, wenn alle Parameter ( $Bo_F$ ,  $Bo_G$ ,  $\tau_F$ ,  $\tau_G$ ,  $N_G$ ) bei der Regression berücksichtigt

wurden. Es erschien deshalb zweckmäßig, mit Hilfe der im Kap. II.4 angegebenen Korrelationsgleichungen die  $\varepsilon$ - und  $D_a$ -Werte und daraus die mittleren Verweilzeiten und Bodenstein-Zahlen beider Phasen zu berechnen und nur das Produkt aus  $k_F \cdot a$  bzw. die Stoffübergangszahl  $N_G$  zu variieren. Der Regression lagen die Bilanzgleichungen für den Tracer

$$\frac{\partial C_F}{\partial T_F} = \frac{1}{Bo_F} \cdot \frac{\partial^2 C_F}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_F}{\partial Z} + N_F(HeC_G - C_F) \quad (III.39)$$

$$\frac{\partial C_G}{\partial T_G} = \frac{1}{Bo_G} \cdot \frac{\partial^2 C_G}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_G}{\partial Z} - N_G(HeC_G - C_F) \quad (III.40)$$

mit  $T = t/\tau = t \bar{u}/L$  und den Anfangs- und Randbedingungen

$$\begin{aligned} C_G(Z = 0, T_G = 0) &= 1 \\ C_G(Z = 0, T_G > 0) &= 0 \end{aligned} \quad (III.41)$$

$$C_G(Z \rightarrow \infty, T_G > 0) = \text{endlich}$$

$$\begin{aligned} C_F(Z = 0, T_F = 0) &= 0 \\ C_F(Z = 0, T_F > 0) &= 0 \end{aligned} \quad (III.42)$$

$$C_F(Z \rightarrow \infty, T_F > 0) = \text{endlich}$$

zugrunde.

Nach Laplace-Transformation, simultaner Lösung die danach erhaltenen gewöhnlichen Differentialgleichungen 2. Ordnung und Ersetzen der Laplace-Variablen  $s$  durch  $i\omega$  ergibt sich eine Lösung des komplexen Frequenzganges von der allgemeinen Form (Anhang A.4):

$$F_n(i\omega)_G = \left( \sum_{j=1}^4 \frac{D_j}{\lambda_j} \exp[\lambda_j \cdot Z] \right) - D_5 \quad (III.43)$$

Da für  $Z \rightarrow \infty$  die Konzentrationen der Gas- und Flüssigphase endlich sind, müssen für positive Realteile der Wurzeln die entsprechenden Koeffizienten verschwinden. Daraus folgt unter Berücksichtigung der Totzeit:

$$F_n(i\omega)_G = \left[ \left( \sum_{i=1}^2 D_i \exp[\lambda_i \cdot Z] \right) - D_5 \right] \exp[i\omega t_T] \quad (\text{III.44})$$

### III.5.2 Versuchsdurchführung und -auswertung der dynamischen Messungen mit CO<sub>2</sub>-Impulsen

Zur Impulsmarkierung der Gasphase mit CO<sub>2</sub> konnte die im Kap. II.4.1 beschriebene Anlage ohne Veränderungen übernommen und die Konzentrationsverteilung des Gases, hervorgerufen durch Rückvermischung und Stoffübergang in die Wasserphase, wieder an drei Meßstellen über Wärmeleitfähigkeitsdetektoren verfolgt werden. Eine Messung in der kontinuierlichen Phase wurde wegen ungeeigneter Meßeinrichtungen nicht durchgeführt. Die auf Lochstreifen abgespeicherten Versuchswerte wurden ebenfalls nach einer Fehlerprüfung auf Magnetband übernommen und mit Hilfe des Programms FOURIER-MARQUARDT [128] ausgewertet, das durch Wurzelbestimmungsroutinen nach MÜLLER [125] erweitert werden mußte. Dieser Programmteil sucht die komplexen Wurzeln einer algebraischen Gleichung vierter Ordnung mit komplexen Koeffizienten, wie sie in der charakteristischen Gleichung (37.A) (Anhang A.4) vorliegt. Das Programm bricht den Iterationsvorgang ab, wenn mehr als drei Realteile der Wurzeln positiv sind. Dieser Fall trat meist dann auf, wenn während der Iteration relativ große Schrittweiten gewählt wurden und damit die Stoffübergangszahl  $N_G$  für die jeweiligen Versuchsbedingungen einen physikalisch unsinnigen Wert angenommen hätte. Aus dem Versuchsprogramm, das den gleichen Variablenbereich wie bei der Bestimmung der hydrodynamischen Parameter umfaßte, konnten wegen der bei vielen Versuchen zu langen Rechenzeit bei der Anpassung

von  $N_G$  ( $\sim 1/2$  h/Meßstrecke) nur einige Beispiele ausgewertet werden. Die entsprechenden Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 6,III zusammengefaßt und werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

### III.6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Im Kap. III dieser Arbeit wurden die für Stoffaustauschvorgänge in Zweiphasenaufstromkolonnen spezifischen Parameter - die Austauschfläche  $a$  und der volumetrische Austauschkoefizient  $k_F \cdot a$  - in Abhängigkeit von den Strömungsgeschwindigkeiten der beiden Phasen untersucht und Analogien zu ähnlichen Systemen aufgezeigt. Insbesondere konnten in diesem Zusammenhang, gestützt auf Literaturangaben und eigene Erfahrungen, verschiedene experimentelle Untersuchungsmethoden miteinander verglichen und beurteilt werden.

Besondere Bedeutung für den Stoffaustausch mit und ohne nachfolgende Reaktion fällt der spezifischen Austauschfläche  $a$  zu, weil ihre Veränderung den Umsatz wesentlich stärker beeinflusst, als dies durch eine Erhöhung oder Erniedrigung der Dispersion möglich wäre (Kap. III.2). Deshalb sind auch die Vor- und Nachteile der zu ihrer Bestimmung möglichen Experimentiertechniken besonders sorgfältig gegeneinander abzuwägen (Kap. III.3.1.2). Im wesentlichen beruhen diese Methoden zum einen auf den physikalischen Eigenschaften der Phasengrenzen oder zum anderen auf der Möglichkeit, Austauschflächen mit Hilfe einer schnellen chemischen Reaktion zu erhalten.

So sind die physikalischen Verfahren, wie zum Beispiel Lichtreflexionsmessungen oder fotografische Aufnahmen, geeignet, an bestimmten Stellen des Reaktors örtlich die spezifische Austauschfläche zu messen, während man dagegen unter den Bedingungen einer relativ schnellen Reaktion (Gl. (III.29)) solche Informationen nicht erhält, weil eine Umsatzbestimmung nur in verhältnismäßig langen Kolonnenabschnitten mit vertretbarer Ge-

| $\frac{u_{of}}{u_{og}}$<br>[cm/sec]<br>[cm/sec] | 0,18                  | 0,97                  | 1,95                  | 2,92                  | 3,89                  |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0,92                                            | $1,457 \cdot 10^{-2}$ | $1,27 \cdot 10^{-2}$  | -                     | $0,798 \cdot 10^{-2}$ | $0,833 \cdot 10^{-2}$ |
| 1,47                                            | $2,059 \cdot 10^{-2}$ | $1,62 \cdot 10^{-2}$  | $1,367 \cdot 10^{-2}$ | -                     | $1,060 \cdot 10^{-2}$ |
| 1,95                                            | -                     | $1,818 \cdot 10^{-2}$ | $1,411 \cdot 10^{-2}$ | $1,534 \cdot 10^{-2}$ | -                     |
| 2,92                                            | $3,223 \cdot 10^{-2}$ | $3,055 \cdot 10^{-2}$ | -                     | -                     | $1,237 \cdot 10^{-2}$ |
| 3,9                                             | $3,976 \cdot 10^{-2}$ | $4,14 \cdot 10^{-2}$  | $1,465 \cdot 10^{-2}$ | $1,307 \cdot 10^{-2}$ | -                     |
| 4,9                                             | $4,576 \cdot 10^{-2}$ | -                     | $1,543 \cdot 10^{-2}$ | -                     | $5,498 \cdot 10^{-2}$ |

Tabelle 6, III Volumetrische Stoffaustauschkoeffizienten  $k_F \cdot a$  aus  $CO_2$ -Impulsmethode

nauigkeit möglich ist. Da diese letztere Methode der Fragestellung nach dem Einfluß der Strömungsgeschwindigkeiten auf die spezifische Austauschfläche besser angepaßt ist als die physikalischen, wurde die Oxidationsreaktion von Natriumsulfit zu Natriumsulfat in Gegenwart von  $\text{Co}^{++}$ -Ionen als Katalysatoren zu ihrer Bestimmung eingesetzt, zumal lokale Messungen nicht repräsentativ für den gesamten Reaktor sind und außerdem Vereinfachungen bei der Auswertung angenommen werden müssen, die zu einer ungenauen Gesamtgrenzfläche führen würden (Kap. III.3.1.2).

Obwohl die Reaktion der Natriumsulfitoxidation sehr intensiv untersucht wurde, konnten, wie im Kap. III.4.1 dargelegt, die kinetischen Parameter  $k_n$  und  $n$  nicht aus der Literatur übernommen werden, weil die Qualität des Wassers und Verunreinigungen des Natriumsulfits einen signifikanten Einfluß auf die Reaktion haben. Deshalb wurden sie in einer Fallfilmapparatur erneut bestimmt (Kap. III.4.2). Hiernach ergab sich eine Reaktionsordnung von zwei bezogen auf Sauerstoff für Partialdrucke zwischen 0,1 und 0,98 atm. Nach Kenntnis dieser Werte ließen sich aus den Oxidationsversuchen in der Zweiphasenaufstromkolonne die spezifischen Austauschflächen berechnen. Die Beobachtungen und Ergebnisse können in folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

1. Während der Reaktion verfärbte sich die anfangs hell-violette Lösung nach hellgelb bis braun, und es bildete sich ein Niederschlag von Kobalthydroxid. Deshalb wurde die  $\text{Co}^{++}$ -Konzentration so eingestellt, daß sie im Mittel  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l erreichte.
2. Für die Berechnung der spezifischen Austauschfläche aus Gl. (III.35) wurden diejenige Ordnung und Geschwindigkeitskonstante benutzt, die aus der Regressionsgleichung für die Versuche am Fallfilmreaktor hervorgingen (Tabelle 3, III).
3. Bei geringen Gasdurchsätzen wird durch eine Erhöhung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit die spezifische Austauschfläche kaum beeinflusst, wohingegen eine Steigerung von  $u_{OG}$  bei geringer Flüssigkeitsbelastung eine starke Zunahme von  $a$  zur

Folge hat. Bei hohen Gasgeschwindigkeiten wird allerdings die Austauschfläche mit steigender Flüssigkeitsströmung wieder stark verkleinert (vgl. Tabelle 4,III und Kap. III.3.1.2).

4. Ein Vergleich mit Messungen aus der Literatur ist nur bedingt möglich, da bisher der Einfluß der wirksamen Grundfaktoren wie Kolonnendimensionen, Zähigkeiten, Füllkörperarten usw. nicht mit dem Ziel verfolgt wurde, eine allgemeine Korrelationsgleichung zwischen  $a$  und diesen Variablen aufzustellen (Kap. III.4.3; Abb. 13.III).

Bei physikalischer Absorption ohne nachfolgende Reaktion und auch bei solchen Prozessen, bei denen die übertragene Komponente in der Flüssigkeit durch eine relativ langsame Reaktion ( $Ha < 0,3$ ;  $Ha^2 Hl \gg 1$ ;  $v_g \rightarrow 0$ ) verbraucht wird, hängt der Umsatz außer von der Austauschfläche noch vom Stoffübergangskoeffizienten  $k_F$  ab. In diesen Fällen läßt sich aber nur das Produkt  $k_F \cdot a$  dieser beiden Parameter als volumetrischer Stoffübergangskoeffizient bestimmen. Experimentelle Grundlagen hierzu waren in dieser Arbeit:

1. die stationäre, physikalische Absorption von Kohlendioxid in Wasser (Kap. III.3.2),
  2. die stationäre, chemische Absorption von Sauerstoff in einer Natriumsulfitlösung (Kap. III.4.4)
- und
3. die instationäre, physikalische Absorption von Kohlendioxid in Wasser nach einer Impulsmarkierung des eintretenden Luftstromes (Kap. III.5.2).

Wie die Abb. 14.III, in der die Ergebnisse der drei Methoden grafisch miteinander verglichen werden, zeigt, geben die Versuche aus der ersten Methode zwar den Einfluß der Grundfaktoren  $u_G$  und  $u_F$  im Vergleich zur Literatur richtig wieder, die volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten dagegen sind gemessen an denen der beiden anderen Methoden und auch mit Literaturangaben

zu groß. Hauptursache hierfür ist der Informationsmangel, der dadurch entsteht, daß nur  $1/3$  der gesamten Kolonnenhöhe bei der Absorption wirksam werden konnte und daß zu wenige Meßstellen im wirksamen Kolonnenabschnitt vorhanden waren. Außerdem verfälscht die am Kolonnenende einsetzende Desorption die Auswertungen, weil sie im mathematischen Modell nicht berücksichtigt ist.

Sehr viel genauere und reproduzierbarere Resultate wurden nach der zweiten Methode erhalten, bei der der eigentliche physikalische Absorptionsvorgang durch eine chemische Reaktion ohne Beschleunigung oder Hemmung beendet wird.

Nach diesem Prinzip wurden fast alle in der Abb. 15.III zusammengefaßten Literaturwerte gemessen. Überträgt man aus der Abb. 14.III die Punkte (O), die der Absorption mit Reaktion zuzuordnen sind, in die Gesamtübersicht der Abb. 15.III, so zeigt sich gute Übereinstimmung auch insofern, als der bei der stationären, physikalischen Absorption schon beobachtete Einfluß der Grundvariablen  $u_G$  und  $u_F$  hier durch die genaueren volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten präzisiert werden konnte.

Die experimentell einfachste und der Dynamik einer Füllkörpersäule besser angepaßte Methode ist die instationäre Absorption nach einem Impuls der Gasphase mit einem löslichen Gas. Gleichzeitig werden hierbei die Fehler ausgeschlossen, die bei den anderen beiden Techniken durch die Bestimmung von Absolutkonzentrationen in die Auswertung eingehen, da man bei der Impulsmethode auf die Fläche unterhalb der Signale normiert. Diesem einfachen experimentellen Aufwand stehen allerdings hohe Rechenzeiten bei der Anpassung von Experiment und Modell gegenüber, solange die beiden partiellen Differentialgleichungen (27.A und 28.A; Anhang A.4) vollständig und simultan gelöst werden sollen. Wie in der Abb. 14.III für diese Versuche dargestellt, ist der Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf den volumetrischen Austauschkoefizienten eindeutig, wenn man die Variablenkombinationen betrachtet, die auch den beiden anderen Methoden zugrunde lagen ( $u_{OF} = 0,18$  und  $\sim 4$  cm/sec;  $u_{OG} = 0,92$  und

~5 cm/sec). Innerhalb dieses Variablenbereiches zeigen jedoch die Kurvenverläufe insbesondere bei hoher Gasbelastung für steigenden Flüssigkeitsdurchsatz, daß der volumetrische Austauschkoeffizient stark abnimmt. Dieses Ergebnis kann durch die Vorstellung erklärt werden, daß durch Erhöhung der Flüssigkeitgeschwindigkeit die Reibungskräfte mit der Gasphase nachlassen und dadurch zum einen die hydrodynamischen Bedingungen an der Grenzfläche den Stoffübergang erschweren und zum anderen die Gasblasen leichter aufsteigen, wodurch die Austauschfläche verringert wird (vgl. Kap. III.4.3).

Offensichtlich reicht aber eine solche Interpretation für den gesamten Variablenbereich nicht aus, da andere Mechanismen bei höheren Gas- und Flüssigkeitsdurchsätzen den volumetrischen Austauschkoeffizienten wieder ansteigen lassen ( $\square$ ). Möglicherweise trifft hier die Begründung von CALDERBANK [83] zu, wonach zwei Bereiche unterschiedlicher Stoffaustauschkoeffizienten anzunehmen sind (Kap. III.3.1.1). Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, daß hier der Übergang zu einem hydrodynamisch unterschiedlichen Verhalten vorliegt.

Beurteilt man zusammenfassend die drei Methoden, so kann festgehalten werden, daß

1. die stationäre, physikalische Absorption von  $\text{CO}_2$  in Wasser wegen der relativ hohen Löslichkeit wenig geeignet ist, volumetrische Austauschkoeffizienten in den hier untersuchten Füllkörpersäulen zu bestimmen;
2. die Absorption von  $\text{O}_2$  in Verbindung mit einer relativ langsamen Reaktion und die instationäre, physikalische Absorption nach einem Impuls gleiche und bezogen auf den Einfluß von  $u_G$  mit Literaturwerten vergleichbare Resultate erbrachten;
3. die dritte Methode auch geeignet ist, kleinere Kolonnenabschnitte zu untersuchen, was bei der "chemischen" auf analytische Grenzen stößt;

4. mit der Analysetechnik der  $\text{CO}_2$ -Impulsmethode Untersuchungen mit stochastischen Eingangssignalen möglich sind, was bei schon bestehenden Industrieanlagen vorteilhaft sein kann.

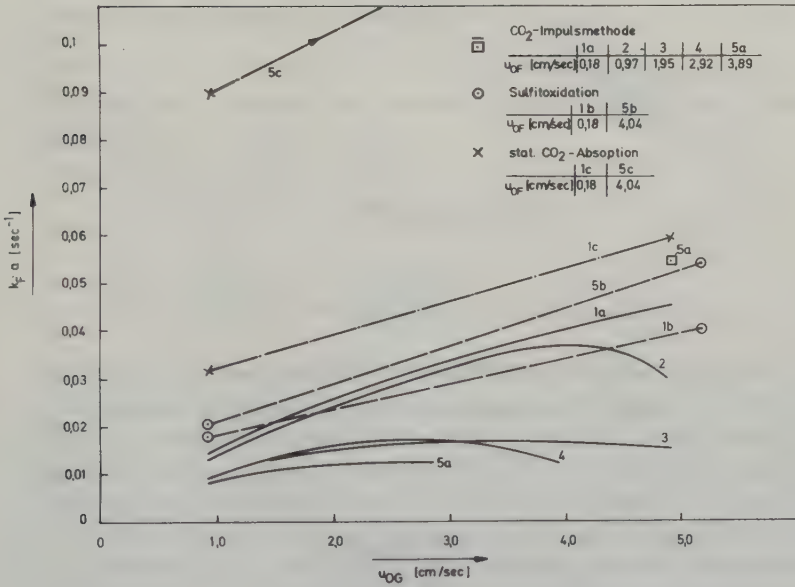


Abb. 14.III Volumetrischer Austauschkoefizient als Funktion von  $u_{OG}$

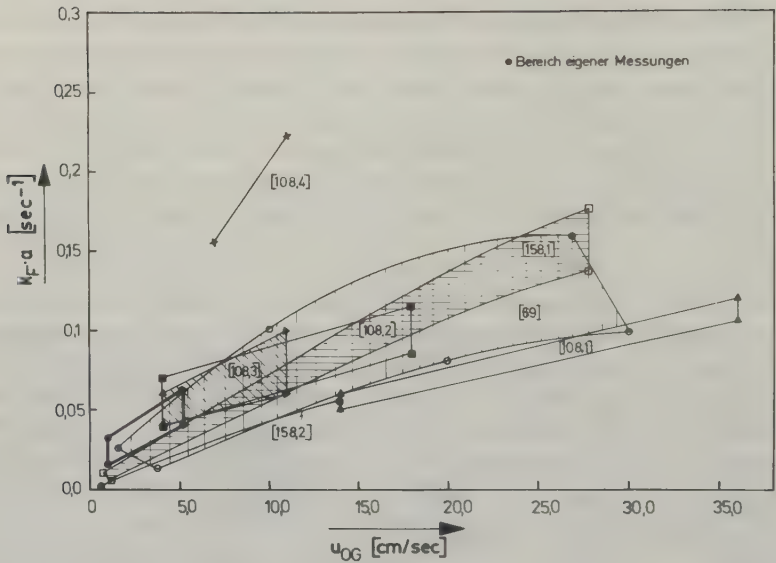


Abb. 15.III Volumetrischer Austauschkoefizient als Funktion von  $u_{OG}$

(Literaturzusammenstellung)

[108,1] Blasensäule,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-CO}_2$ -System

$u_{oF,max} = 0,485 \text{ cm/sec}$

$d_t = 6,6 \text{ und } 10 \text{ cm}$

[108,2] dto.

$u_{oF,max} = 0,4 \text{ cm/sec}$

$d_t = 10 \text{ cm}$

versch. Füllkörperarten

[108,3] dto.

$d_t = 20 \text{ cm}$

[108,4] dto. mit Pallringen

[69] Blasensäulen: Literaturzusammenstellung

[158,1] Blasensäulen,  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ -System

$d_t = 7,7 \text{ und } 60 \text{ cm}$

[158,2] dto., Desorption von  $\text{O}_2$  aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung

#### IV. Zusammenfassung und Ausblick

Zur projektierenden Vorausberechnung von Zweiphasenaufstromkolonnen als Trennapparate oder Reaktoren müssen neben den reaktionskinetischen Daten und die für den Stoffaustausch charakteristischen Parameter Stoffaustauschzahl und spezifische Austauschfläche auch die Volumenanteile und Vermischungsvorgänge beider Phasen bekannt sein. Während die reaktionskinetischen Parameter bei Gas-Flüssig-Reaktionen in gesonderten Apparaturen mit bekannter Hydrodynamik, wie zum Beispiel im Fallfilmreaktor (Kap. III.4.2), gemessen werden können, bestimmt man die übrigen Werte in Abhängigkeit von den Grundvariablen in der Aufstromkolonne selbst.

Der Gesamtgasvolumenanteil läßt sich in dem untersuchten Bereich (Tabelle 6, II, Seite 50) durch die in [5] angegebene halbempirische Korrelationsgleichung

$$\epsilon_G = 0,01 \left[ 8 \cdot \frac{\epsilon}{d_p} + 1,2 \cdot 10^{-2} d_t + 11 \left( \frac{v_F}{v_W} - 1 \right)^{1,25} - 2 + 4,45 u_{oG}^{0,66} \right] \cdot \left( \frac{\sigma_W}{\sigma_F} \right)^{1,8} \quad (16)$$

beschreiben. Dies wird in dieser Arbeit mit der Impulsmethode und der Auswertung der Versuche nach der Parseval-Beziehung bestätigt. Während durch die Messungen in der Flüssigphase kein Einfluß von  $u_{oF}$  auf  $\epsilon_G$  festgestellt wird, zeigt sich bei der Gasphasenuntersuchung, daß oberhalb der Flüssigkeitsgeschwindigkeit von 1,48 cm/sec der relative Gasanteil bei Erhöhung von  $u_{oF}$  abnimmt, weil wegen der Verkleinerung der Relativgeschwindigkeit die Reibungskräfte zwischen Gas und Flüssigkeit nachlassen. Unter Berücksichtigung der Gleichung (16) erhält man für die Kolonne mit dem Durchmesser  $d_t = 15$  cm

$$\epsilon_G = (3,36 + 6,73 \cdot u_{oG}^{0,7} - 1,96 \cdot u_{oF}^{0,2}) 10^{-2} \quad (II.55)$$

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten [1 - 5] wird als Folge der genaueren Auswerttechnik die Höhenabhängigkeit der Dispersion sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase nachgewiesen. Danach nimmt die Vermischung der Flüssigphase wie in Blasensäulen mit der Höhe zu, während sie in der Gasphase abnimmt. Erhöht man innerhalb des untersuchten Variablenbereiches die Flüssigkeitsgeschwindigkeit, so reagiert das System nur mit einer geringen Dispersionssteigerung beider Phasen; auf steigende Gasbelastung dagegen erfolgt eine deutlich intensivere Rückvermischung. Unter Verwendung dimensionsloser Kenngrößen wird für die Vermischung der Flüssigphase folgende Reagressionsgleichung erhalten:

$$D_{aF}/v_F = 3,63 \cdot 10^3 \cdot Re_F^{0,07} \cdot Re_G^{0,13} \cdot (H/d_t)^{0,63} \cdot (1-\epsilon)^{3,59} \quad (II.53)$$

Die entsprechende Beziehung für die Gasphase, der allerdings nur die Messungen in einer einzigen Kolonne ( $d_t = 15$  cm) mit einer Raschigringschüttung ( $d_p = 1$  cm) zugrunde liegen, lautet:

$$D_{aG}/v_G = 6,02 \cdot 10^2 \cdot Re_F^{0,12} \cdot Re_G^{0,55} \quad (II.57)$$

Wird ein absorbierbares Gas durch eine relativ schnelle Reaktion in der Flüssigkeit verbraucht, so hängt der Austauschvorgang nur noch von der Reaktion und der Austauschfläche ab. Für die Absorption von Luft-Sauerstoff in eine Natriumsulfit-Lösung ist diese Bedingung erfüllt, wenn die Konzentration an katalytisch wirksamen  $Co^{++}$ -Ionen ungefähr  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l beträgt, und die spezifische Austauschfläche läßt sich in Abhängigkeit der Grundvariablen bestimmen. Da die Geschwindigkeit dieser Reaktion stark von der Qualität des Wassers und der Reinheit des Natriumsulfits abhängt, ist es unerläßlich, Reaktionsordnung und -geschwindigkeit jeweils am Ort der Versuche erneut zu bestimmen (Tabelle 3,III, Seite 113).

Wie die Absorptionsversuche zeigen, ist der Einfluß der Gasgeschwindigkeit, wie schon bei den Vermischungsvorgängen, sehr viel stärker ausgeprägt als der der Flüssigkeitsgeschwindigkeit. So nimmt die Austauschfläche wegen des noch nicht erreichten Gleichgewichts zwischen Koaleszens und Zerteilung der Blasen mit steigenden Gasdurchsätzen sehr viel schneller zu als bei Blasensäulen. Zu höheren Gasgeschwindigkeiten äußert sich eine Steigerung des Flüssigkeitsdurchsatzes in einer Verlangsamung der Flächenvergrößerung.

Interpretiert man die Absorptionsvorgänge in turbulent strömenden Medien auf der Grundlage des Film- oder Penetrationsmodells, so läßt sich der Stoffaustauschkoeffizient  $k_F$  nur als volumetrischer Stoffaustauschkoeffizient  $k_F \cdot a$  experimentell bestimmen. In dieser Arbeit zeigt sich, daß dazu die stationäre, physikalische Absorption von Kohlendioxid in Wasser nicht verwendet werden kann. Die Absorption von Sauerstoff in eine Natriumsulfitlösung mit anschließender relativ langsamen Reaktion und die instationäre, physikalische Absorption nach einer  $\text{CO}_2$ -Impulsmarkierung der Gasphase sind dagegen geeignete Verfahren, volumetrische Austauschkoefizienten zu bestimmen. Die letztere Methode ist darüber hinaus auch auf kleinere Kolonnenabschnitte anwendbar, was bei der "chemischen" Absorption auf analytische Grenzen stößt. Aus diesen Austauschversuchen geht ebenfalls hervor, daß nicht die Flüssigkeits-, sondern die Gasgeschwindigkeit die einflußreichere Variable ist, indem bei ihrer Erhöhung der volumetrische Austauschkoefizient stärker anwächst, als er durch steigenden Flüssigkeitsdurchsatz verkleinert wird. Lediglich bei höheren Flüssigkeitsströmungen bleibt der volumetrische Austauschkoefizient mit steigendem Gasdurchsatz konstant.

An vielen Stellen dieser Arbeit wird auf den Unterschied zwischen Blasensäule und Zweiphasenaufstromkolonne hingewiesen; deshalb sollen hier abschließend einige Merkmale zusammenfassend dargestellt werden:

Im Vergleich zur Blasensäule wird die Rückvermischung der Flüssig- und der Gasphase in einer Zweiphasenaufstromkolonne durch die eingebrachten Füllkörper stark verringert. Dadurch läßt sich das Kolonnenvolumen einer gepackten Säule merklich verkleinern unter der Voraussetzung, daß die Rückvermischung einen Einfluß auf den Umsatz der Reaktion hat. Durch die Füllkörper wird ausserdem die spezifische Austauschfläche bezogen auf das Volumen der fluiden Phasen im Vergleich zur Blasensäule erhöht. Dies bringt dann Vorteile für die Füllkörperkolonne, wenn kurze Verweilzeiten anzustreben sind, die in der Blasensäule, realisiert durch entsprechend hohe Durchsätze, zu höherer Rückvermischung, d.h. Spreizung der VWZ-Verteilungskurve, führen würden. Bei Gas-Flüssig-Reaktionen, die durch Feststoffe katalysiert werden, wie zum Beispiel bei Hydrierungen, kann es wünschenswert sein, den Katalysator nicht in der Flüssigkeit zu suspendieren, sondern auf Füllkörper aufzubringen und als stationäre Phase in der Kolonne zu belassen.

Diese Arbeit soll weiterhin zeigen, daß man den Fortschritt der Computertechnik, die immer größere und schnellere Rechenautomaten zur Verfügung stellt, dahingehend nutzen kann, aufwendigere und zumeist schon lange bekannte Auswerttechniken aufzugreifen, um zu genaueren Untersuchungsergebnissen zu gelangen. Als Konsequenz eröffnet sich damit auch die Möglichkeit, Experimentiertechniken anzustreben, die dem dynamischen Verhalten chemischer Reaktoren besser angepaßt sind. Diese beiden Gesichtspunkte führten bei der Zweiphasenaufstromkolonne zur experimentellen Impulsmethode und zur Auswertung der Versuche über die Parsevalsche Beziehung (Kap. II.2.3.2 und Kap. III.5). Der Grundgedanke dieser Systemanalyse kann verallgemeinernd so formuliert werden, daß eine dynamische Experimentiertechnik einer statischen nach Möglichkeit vorzuziehen ist, weil hierbei alle Eigenschaften eines Systems erfaßt werden. Es hängt dann von der Meßgenauigkeit, den Anforderungen an die Präzision der zu bestimmenden Parameter und den Möglichkeiten des vorhandenen Rechners ab, welche Auswerttechnik eingesetzt werden kann, wobei die Alternativen, wie im Kap. II.2 geschehen, umfassend

gegeneinander abzuwägen sind. Unter diesen beiden Gesichtspunkten sollten zukünftige Versuche geplant und ausgewertet werden, um Korrelationsgleichungen für hydrodynamische und reaktions- und austauschkinetische Parameter aufzustellen.

In diesem Zusammenhang ist auch eine kritische Prüfung der Literatur daraufhin anzustreben, auf welchen Systembefragungs- und Auswerttechniken die Ergebnisse beruhen, um eine Gewichtung der Genauigkeit vornehmen zu können.

Wie mehrfach angedeutet, wird sich die Frage nach einem adäquaten mathematischen Modell immer wieder stellen, und die bisher vorwiegend deterministische Beschreibung wird vielleicht in Konkurrenz zu statistischen Modellen neu überdacht werden müssen.

## A n h a n g

### A.1 Bilanzgleichungen der stationären Absorption

Bei stationärer, physikalischer Absorption werden Flüssigkeits- und Gasphase über den Stoffaustauschterm miteinander gekoppelt. Dies führt bei Anwendung des Dispersionsmodells [6] zu

$$D_{aF} \frac{d^2 c_F}{dz^2} - u_F \frac{dc_F}{dz} + k_F \cdot a (\epsilon / \epsilon_F) (c_F^* - c_F) = 0 \quad (1.A)$$

$$D_{aG} \frac{d^2 c_G}{dz^2} - u_G \frac{dc_G}{dz} - k_F \cdot a (\epsilon / \epsilon_G) (c_F^* - c_F) = 0 \quad (2.A)$$

wobei die Konzentration  $c_F^*$  an der Phasengrenze mit der Gasphasekonzentration über das Henry-Gesetz

$$c_F^* = H_e \cdot c_G \quad (3.A)$$

verknüpft sein soll [75]. Mit den dimensionslosen Kennzahlen

$$N_{F/G} = \frac{k_F \cdot a \cdot L \cdot \epsilon}{u \cdot \epsilon_{F/G}}$$

für den Stoffübergang und

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_a}$$

für die Rückvermischung und bei Normierung aller Konzentrationen durch die Gasphaseeingangskonzentration  $c_{oG}$  erhält man die Gleichungen (1.A, 2.A) in dimensionsloser Form:

$$\frac{d^2 C_F}{dz^2} - Bo_F \frac{dC_F}{dz} + Bo_F N_F (H_e C_G - C_F) = 0 \quad (4.A)$$

$$\frac{d^2 C_G}{dz^2} - Bo_G \frac{dC_G}{dz} - Bo_G N_G (HeC_G - C_F) = 0 \quad (5.A)$$

Mit den Randbedingungen [9, 54, 59, 76]

$$\begin{aligned} z = 0^{(-)} \quad C_{oF} = 0 \quad \frac{dC_F}{dz} = 0 \\ C_{oG} = 1 \quad \frac{dC_G}{dz} = 0 \end{aligned} \quad (6.A)$$

$$\begin{aligned} z = 0^{(+)} \quad \left. \begin{aligned} C_F &= \\ C_G &= \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{abhängig von der} \\ &\text{Rückvermischung} \end{aligned} \\ \frac{dC_F}{dz} &= Bo_F C_F \\ - \frac{dC_G}{dz} &= Bo_G (1 - C_G) \end{aligned} \quad (7.A)$$

$$\begin{aligned} z = 1^{(-)} \quad \left. \begin{aligned} C_F &= \\ C_G &= \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{abhängig von der} \\ &\text{Rückvermischung} \end{aligned} \\ \frac{dC_F}{dz} &\neq 0 \\ \frac{dC_G}{dz} &\neq 0 \end{aligned} \quad (8.A)$$

$$\begin{aligned} z = 1^{(+)} \quad \frac{dC_F}{dz} = 0 \\ \frac{dC_G}{dz} = 0 \end{aligned} \quad (9.A)$$

von denen nur die Gleichungen (7.A und 9.A) wirksam werden, läßt sich für jede Phase eine charakteristische Gleichung vierten Grades aufstellen mit den Wurzeln [144]:

$$\lambda_1 = 0$$

$$\lambda_2 = -2r \cos \frac{\varphi}{3} + \frac{a}{3}$$

$$\lambda_3 = 2r \cos \left(60^\circ - \frac{\varphi}{3}\right) + \frac{a}{3}$$

$$\lambda_4 = 2r \cos \left(60^\circ + \frac{\varphi}{3}\right) + \frac{a}{3}$$

mit

$$r = \pm \sqrt[3]{-a/3} \quad \text{und} \quad \cos \varphi = \frac{b}{r^3}$$

$$a = -\frac{1}{9} (a^2 + 3\beta)$$

$$b = -\frac{1}{54} (2a^3 + 9a\beta - 27\gamma)$$

$$a = Bo_F + Bo_G$$

$$\beta = Bo_F N_F + Bo_G N_F F - Bo_F Bo_G$$

$$\gamma = Bo_F Bo_G N_F + Bo_F Bo_G N_F F$$

$$= Bo_F Bo_G N_F (1 + F)$$

$$F = He \cdot \frac{u_F \cdot \epsilon_F}{u_G \cdot \epsilon_G}$$

Die Wurzeln gelten unter der Bedingung, daß

$$a < 0 \quad \text{und} \quad b^2 + a^3 \leq 0$$

Aus den Lösungsansätzen

$$C_F = \sum_{j=1}^4 A_j \exp [\lambda_j z] \quad (\text{III.8})$$

$$C_G = \sum_{j=1}^4 B_j \exp [\lambda_j z] \quad (\text{III.9})^+)$$

ergeben sich unter Berücksichtigung der Randbedingung folgende Gleichungssysteme, aus denen die Konstanten  $A_j$  bzw.  $B_j$  berechnet werden können:

a) für die Flüssigphase:

$$\sum_{j=1}^4 A_j (1 - \lambda_j / Bo_F) = 0$$

$$\sum_{j=1}^4 A_j (1 - \lambda_j / Bo_G) a_j = He$$

$$\sum_{j=1}^4 A_j \lambda_j a_j \exp [\lambda_j] = 0$$

$$\sum_{j=1}^4 A_j \lambda_j \exp [\lambda_j] = 0$$

(10.A)

$$a_j = 1 + \frac{1}{N_F} \cdot \lambda_j - \frac{1}{Bo_F N_F} \lambda_j^2 \quad ; \quad j = 1, \dots, 4$$

b) für die Gasphase:

$$\sum_{j=1}^4 B_j (1 - \lambda_j / Bo_G) = 1$$

+) Die Gleichungen (III.8) (Seite 82) und (III.9) wurden im Kapitel III.3.2.3 zur Berechnung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten  $k_F \cdot a$  benutzt

$$\sum_{j=1}^4 B_j (1 - \lambda_j / Bo_F) b_j = 0$$

$$\sum_{j=1}^4 B_j \lambda_j b_j \exp [\lambda_j] = 0 \quad (11.A)$$

$$\sum_{j=1}^4 B_j \lambda_j \exp [\lambda_j] = 0$$

$$b_j = 1 + \frac{1}{N_{GHe}} \lambda_j - \frac{1}{Bo_{GN_{GHe}}} \lambda_j^2 \quad ; \quad j = 1, \dots, 4$$

## A.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> in Wasser

Fallfilmreaktoren sind Labormodellapparaturen, in denen physikalische und chemische Größen mit großer Genauigkeit bestimmt werden können. Um die in der Abb. 3.III skizzierte Versuchseinrichtung auf ihre Eignung zur Messung reaktionskinetischer Daten der Sulfitoxidation zu testen, wurde für das System CO<sub>2</sub>-Luft-Wasser der Diffusionskoeffizient von CO<sub>2</sub> in Wasser gemessen. Die Durchführung solcher Versuche werden in der Literatur ausführlich beschrieben [47, 74].

Da ein Widerstand in der Grenzfläche zwischen den Phasen nicht besteht [87], kann sich an der Phasengrenze Gleichgewicht einstellen und es gilt:

$$j_{CO_2} = k_F (C_{CO_2}^* - C_{CO_2}) \quad (12.A)$$

und damit für  $k_F$

$$k_F = \frac{j_{CO_2}}{C_{CO_2}^* - C_{CO_2}} \quad (13.A)$$

Interpretiert man den Stoffübergangskoeffizient  $k_F$  nach dem Penetrationsmodell<sup>+)</sup> , so erhält man für die Stoffstromdichte

$j_{CO_2}$

$$j_{CO_2} = 2 \cdot C_{CO_2}^* \sqrt{\frac{D_{CO_2}}{\pi \cdot \tau}} \quad (14.A)$$

die sich aus den pro Zeiteinheit absorbierten  $cm^3 CO_2$  berechnen läßt:

$$j_{CO_2} = \frac{\phi'_{CO_2}}{A} = \frac{\phi'_{CO_2}}{\pi(d+2\delta) \cdot L} \quad (15.A)$$

$$\text{mit } \delta = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot v_F \cdot \dot{Q}_F}{\pi \cdot d \cdot g}} \quad [47] \quad (16.A)$$

Aus Gleichung (15.A) ergibt sich der Diffusionskoeffizient

$D_{CO_2}$  mit

$$\tau_{\text{Fallfilm}} = \frac{L}{u_F} = L \left/ \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{g}{3 v_F} \right)^{1/3} \cdot \left( \frac{\dot{Q}_F}{\pi \cdot d} \right)^{2/3} \right] \right. \quad [47] \quad (17.A)$$

und, wenn man einen Korrekturfaktor für das nichtideale Verhalten des Fallfilms von 0,84 berücksichtigt [90], zu (Abb. 1/A)

$$D_{CO_2} = 1,5 \cdot 10^{-5} \quad cm^2/sec$$

der mit Literaturwerten (D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag 1967:  $1.6 \cdot 10^{-5} cm^2/sec$ ) gut übereinstimmt.

+) Ein signifikanter Unterschied zwischen dem Film- und dem Penetrationsmodell besteht nach DANCKWERTS [48] bei Messungen in quasi-ruhenden [47] Systemen nicht.

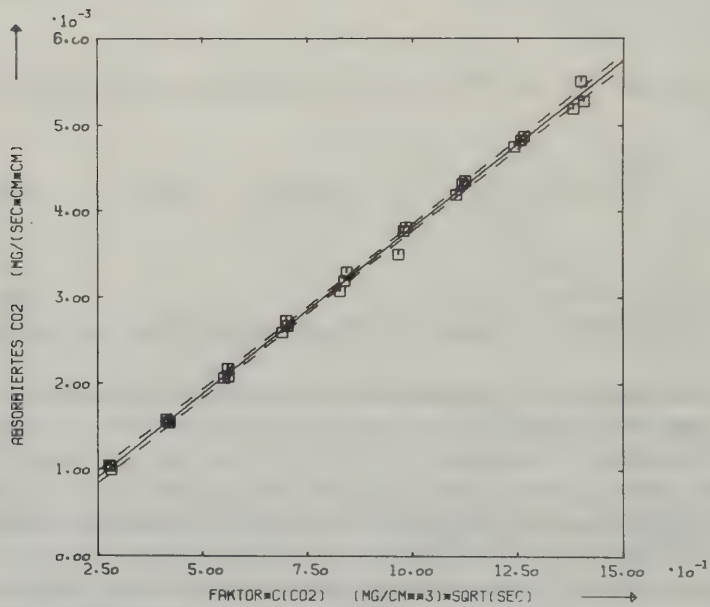


Abb. 1/A Diffusionskoeffizient  $D_{CO_2}$  aus Gl. (14.A)

### A.3 Mathematische Grundlagen zur Berechnung der spezifischen Austauschfläche und des Stoffaustauschkoeffizienten

Da sowohl für eine schnelle chemische Reaktion mit  $Ha > 3$  als auch für eine Reaktion mit relativ kleiner Reaktionsgeschwindigkeit bei  $Ha < 0,3$  und  $Ha^2 Hl \gg 1$  die reaktionsfähige Komponente der Gasphase im Flüssigkeitskern null ist, wird man von den Verhältnissen in der Flüssigphase unabhängig, solange die zweite Reaktionskomponente hier im Überschuß vorliegt. Damit reduzieren sich die Bilanzen auf die der Gasphase, und man kann bei Stationarität schreiben [12]:

1. für den durch Reaktion bestimmten Stoffaustausch

$$- D_{aG} \frac{d^2}{dz^2} \left( \frac{p'_{O_2}}{RT} \right) + \frac{d}{dz} \left( u_z \frac{p_{O_2}}{RT} \right) + \frac{a'}{\epsilon_G} \sqrt{\frac{2}{n+1} k_n D_{O_2}} \left( \frac{p_{O_2}}{HeRT} \right)^{\frac{n+1}{2}} = 0 \quad (18.A)$$

2. für den nur durch Stoffübergang gehemmten Verbrauch an Sauerstoff

$$- D_{aG} \frac{d^2}{dz^2} \left( \frac{p'_{O_2}}{RT} \right) + \frac{d}{dz} \left( u_z \frac{p_{O_2}}{RT} \right) + k_F \frac{a'}{\epsilon_G} \left( \frac{p_{O_2}}{HeRT} \right) = 0 \quad (19.A)$$

Die folgenden Erörterungen gelten für beide Gleichungen; sie sollen aber nur für die Gl. (18.A) durchgeführt und können dann auf die Gl. (19.A) übertragen werden.

Da der axiale Dispersionskoeffizient  $D_{aG}$  durch Probenziehen bei Normaldruck bestimmt wurde, muß der dazugehörige Konzentrationsausdruck auf diesen korrigiert werden, um hydrostatisch vorgetäuschte Triebkräfte auszuschalten. Deshalb ist

$$\frac{p_{O_2}'}{RT} = \frac{p_{O_2}}{RT} \cdot \frac{p_{atm} - p_{H_2O}}{p_{atm} - p_{H_2O} + \epsilon_F \rho_F g (H-z)} \quad (20.A)$$

Da keine weiteren Komponenten als Sauerstoff absorbiert werden, folgt weiter:

$$u_G(z) = u_{G,ein} \cdot \frac{p_{atm} + \epsilon_F \rho_F g H - p_{H_2O} - p_{O_2,ein}}{p_{atm} + \epsilon_F \rho_F g (H-z) - p_{H_2O} - p_{O_2}(z)} \quad (21.A)$$

Mit

$$p_{O_2} = p_{O_2}/p_{O_2,ein}$$

$$Z = z/H$$

$$b = p_{atm} - p_{H_2O}$$

$$\text{und } c = \epsilon_F \rho_F g H$$

wird aus (18.A) nach Ausführung der Differentiation:

$$\begin{aligned} & - \frac{D_{aG}}{H^2} \cdot \frac{b}{(b+c[1-Z])} \cdot \frac{d^2 p_{O_2}}{dz^2} + \left( - \frac{D_{aG}}{H^2} \cdot \frac{2bc}{(b+c[1-Z])^2} + \right. \\ & + \frac{u_{G,ein}(b+c-p_{O_2,ein})}{H} \cdot \frac{(b+c[1-Z])}{(b+c[1-Z]-p_{O_2} p_{O_2,ein})^2} \left. \right) \frac{dp_{O_2}}{dz} + \\ & + \left( \frac{D_{aG}}{H^2} \cdot \frac{2bc^2}{(b+c[1-Z])^3} + \frac{u_{G,ein}(b+c-p_{O_2,ein})}{H} \cdot \right. \\ & \cdot \frac{c}{(b+c[1-Z]-p_{O_2} p_{O_2,ein})^2} \left. \right) p_{O_2} + \frac{a'}{\epsilon_G} \sqrt{\frac{2}{n+1} k_n D_{O_2} \left( \frac{p_{O_2,ein}}{RT} \right)^{n-1}} \\ & \cdot \left( \frac{p_{O_2}}{He} \right)^{\frac{n+1}{2}} = 0 \quad (22.A) \end{aligned}$$

Die Variationsgleichung (vgl. Kap. III.4.3), die durch Ableiten der Originalgleichung (22.A) nach  $P_{O_2}(1)$  (Schätzwert am Rand) erhalten wird [151], lautet:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{D_{aG}}{H^2} \cdot \frac{b}{(b+c[1-Z])} \cdot \frac{d\psi}{dZ} + \left( - \frac{D_{aG}}{H^2} \cdot \frac{2bc}{(b+c[1-Z])^2} + \right. \\
 & + \frac{2u_{G,ein} P_{O_2,ein} (b+c-P_{O_2,ein})(b+c[1-Z])}{H(b+c[1-Z]-P_{O_2} P_{O_2,ein})^3} + \\
 & + \left. \frac{u_{G,ein} (b+c-P_{O_2,ein})(b+c[1-Z])}{H(b+c[1-Z]-P_{O_2} P_{O_2,ein})^2} \right) \psi + \\
 & + \left( - \frac{D_{aG}}{H^2} \cdot \frac{2bc^2}{(b+c[1-Z])^3} + \frac{u_{G,ein} (b+c-P_{O_2,ein})c}{H(b+c[1-Z]-P_{O_2} P_{O_2,ein})^2} + \right. \\
 & + \left. \frac{2u_{G,ein} P_{O_2,ein} c (b+c-P_{O_2,ein})}{H(b+c[1-Z]-P_{O_2} P_{O_2,ein})^3} P_{O_2} \right) \Omega + \\
 & + \frac{a' n+1}{\epsilon_G 2} \sqrt{\frac{2}{n+1} k_n D_{O_2} \left( \frac{P_{O_2,ein}}{RT} \right)^{n-1} \left( \frac{1}{He} \right)^{n+1}} \sqrt{\frac{n-1}{P_{O_2}}} \Omega = 0
 \end{aligned}
 \tag{23.A}$$

$$\text{mit } \frac{d\Omega}{dZ} = \psi(Z) \quad \text{und} \quad \frac{dP_{O_2}}{dP_{O_2}(1)} = \Omega$$

Aus den Randbedingungen [9] wird nach entsprechender Umformung:

für  $Z = 0^{(+)}$  und  $P_{O_2,ein} = 1$

$$-\frac{dP_{O_2}(0)}{dZ} = \frac{u_{G, \text{ein}} H(b+c)}{b \cdot D_{aG}} \left( 1 - \frac{b+c-P_{O_2, \text{ein}}}{b+c-P_{O_2}(0)P_{O_2, \text{ein}}} P_{O_2}(0) \right) + \frac{\sigma}{b+c} P_{O_2}(0) \quad (24.A)$$

und für  $Z = 1^{(-)}$

$$\frac{dP_{O_2}(1)}{dZ} = 0 \quad (25.A)$$

Das Kriterium Gl. (III.37) für die Genauigkeitsanforderung

$$\left| \Delta P_{O_2}(1) \right| = - \frac{F[P_{O_2}(0)]}{F'[P_{O_2}(0)]} \quad (26.A)$$

erhält man aus der Anfangsbedingung (24.A).

Aus Stabilitätsgründen wurde, wie aus der Ableitung schon hervorgeht, die numerische Integration an der Stelle  $Z = 1$  begonnen.

#### A.4 Bilanzgleichungen und Lösungsmethode für instationäre Absorption

Aus den dimensionsbehafteten, partiellen Differentialgleichungen des Dispersionsmodells für physikalische Absorption (vgl. A.1)

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} = D_{a,F} \frac{\partial^2 c_F}{\partial z^2} - u_{z,F} \frac{\partial c_F}{\partial z} + k_F \cdot a \frac{\epsilon}{\epsilon_F} (H c_G - c_F) \quad (27.A)$$

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} = D_{a,G} \frac{\partial^2 c_G}{\partial z^2} - u_{z,G} \frac{\partial c_G}{\partial z} - k_F \cdot a \frac{\epsilon}{\epsilon_G} (H c_G - c_F) \quad (28.A)$$

ergeben sich nach den Normierungen

$$C_F = \frac{c_F}{c_{oG}} ; \quad C_G = \frac{c_G}{c_{oG}} ; \quad Z = \frac{z}{L} ;$$

$$N_{F/G} = \frac{k_F \cdot a \cdot \epsilon \cdot \tau_{F/G}}{\epsilon_{F/G}} \quad \text{und} \quad Bo = \frac{u \cdot L}{D_a}$$

zwei dimensionslose, partielle Differentialgleichungen:

$$\tau_F \frac{\partial C_F}{\partial t} = \frac{1}{Bo_F} \cdot \frac{\partial^2 C_F}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_F}{\partial Z} + N_F (H C_G - C_F) \quad (29.A)$$

$$\tau_G \frac{\partial C_G}{\partial t} = \frac{1}{Bo_G} \cdot \frac{\partial^2 C_G}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_G}{\partial Z} - N_G (H C_G - C_F) \quad (30.A)$$

Die Anfangsbedingungen für einen Dirac-Impuls

$$C_F (Z = 0^{(+)}, t = 0) = 0 \quad (31.A)$$

$$C_G (Z = 0^{(+)}, t = 0) = 1$$

geben an, daß zur Zeit  $t = 0$  und  $Z = 0$  kein Stofftransport von der Gas- zur Flüssigphase erfolgt. Die Randbedingungen lassen sich in bekannter Weise [9] formulieren zu:

$$C_F (Z = 0^{(+)}, t > 0) = 0 \quad (32a.A)$$

$$C_F (Z \rightarrow \infty, t > 0) = \text{endlich} \quad (32b.A)$$

$$C_G (Z = 0^{(+)}, t > 0) = 0 \quad (32c.A)$$

$$C_G (Z \rightarrow \infty, t > 0) = \text{endlich} \quad (32d.A)$$

Durch Laplacetransformation werden die Gleichungen (29.A; 30.A) überführt in:

$$s \cdot \tau_F \bar{C}_F - \frac{1}{Bo_F} \cdot \frac{d^2 \bar{C}_F}{dZ^2} + \frac{d\bar{C}_F}{dZ} - N_F (\text{He} \bar{C}_G - \bar{C}_F) = 0 \quad (33.A)$$

$$(s \cdot \tau_G \bar{C}_G - 1) - \frac{1}{Bo_F} \cdot \frac{d^2 \bar{C}_G}{dZ^2} + \frac{d\bar{C}_G}{dZ} + N_G (\text{He} \bar{C}_G - \bar{C}_F) = 0 \quad (34.A)$$

und man erhält hieraus, wobei  $s$  durch  $i\omega$  ersetzt wurde:

$$E_1 \frac{d^4 \bar{C}_G}{dZ^4} + E_2 \frac{d^3 \bar{C}_G}{dZ^3} + E_3 \frac{d^2 \bar{C}_G}{dZ^2} + E_4 \frac{d \bar{C}_G}{dZ} + E_5 \bar{C}_G + E_6 = 0 \quad (35.A)$$

mit

$$E_1 = 1 / (B_{oF} B_{oG} N_G)$$

$$E_2 = - (B_{oF} + B_{oG}) / (B_{oF} B_{oG} N_G)$$

$$E_3 = \left( \frac{1}{N_G} - \frac{N_F}{B_{oG} N_G} - \frac{H_0}{B_{oF}} \right) - i\omega \left( \frac{\tau_F}{B_{oG} N_G} + \frac{\tau_G}{B_{oF} N_G} \right)$$

$$E_4 = \left( \frac{N_F}{N_G} + H_0 \right) + i\omega \left( \frac{\tau_F + \tau_G}{N_G} \right)$$

$$E_5 = -\omega^2 \frac{\tau_F \tau_G}{N_G} + i\omega \left( H_0 \tau_F + \frac{N_F \tau_G}{N_G} \right)$$

$$E_6 = -\frac{N_F}{N_G} - i\omega \frac{F}{N_G}$$

Aus der charakteristischen Gleichung

$$E_1 \lambda^4 + E_2 \lambda^3 + E_3 \lambda^2 + E_4 \lambda + E_5 = 0 \quad (36.A)$$

lassen sich nach [123 - 125] numerisch vier komplexe Wurzeln berechnen.

Aufgrund der Randbedingungen (32.A) dürfen aber nur Lösungen zugelassen werden, die nicht mehr als zwei Wurzeln mit positivem Realteil haben. Parameterstudien in dem betrachteten Variablenbereich zeigten, daß die Lösung von (36.A) zwei Wurzeln mit positivem und zwei mit negativem Realteil enthielt. Für die Wurzeln mit positivem Realteil müssen die entsprechenden Koeffizienten zu null werden, um die Randbedingungen (32b und d.A) zu befriedigen. Die verbleibenden Koeffizienten der nunmehr reduzierten komplexen Übertragungsfunktion

$$F_n(i\omega)_G = \sum_{i=1}^2 D_i \exp[\lambda_i Z] - \frac{E_6}{E_5} \quad (37.A)$$

berechnen sich aus den Randbedingungen (32a und c.A) durch simultane Lösung der Gleichungen

$$\sum_{i=1}^2 D_i = - \frac{E_6}{E_5} \quad (38.A)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{B_0 G N_G} \sum_{i=1}^2 \lambda_i^2 D_i + \frac{1}{N_G} \sum_{i=1}^2 \lambda_i D_i + \left( i\omega \tau_G \frac{N_G}{N_F} + H_0 \right) \sum_{i=1}^2 D_i - \\ & - \left( i\omega \tau_G \frac{N_G}{N_F} + H_0 \right) \frac{E_6}{E_5} + \frac{1}{N_G} = 0 \end{aligned} \quad (39.A)$$

zu:

$$D_1 = \frac{E_6 \left( - \frac{1}{B_0 G N_G} \lambda_2^2 + \frac{1}{N_G} \lambda_2 \right) + E_5 \frac{1}{N_G}}{E_5 \left( - \frac{1}{B_0 G N_G} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) + \frac{1}{N_G} (\lambda_1 - \lambda_2) \right)} \quad (40.A)$$

$$D_2 = - \frac{E_6 \left( - \frac{1}{B_0 G N_G} \lambda_2^2 + \frac{1}{N_G} \lambda_2 \right) - E_5 \frac{1}{N_G}}{E_5 \left( - \frac{1}{B_0 G N_G} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) + \frac{1}{N_G} (\lambda_1 - \lambda_2) \right)} - \frac{E_6}{E_5} \quad (41.A)$$

Berücksichtigt man noch die Totzeit, so lautet der komplexe Frequenzgang des Übertragungssystems unter Berücksichtigung der Totzeit

$$F_n(i\omega)_G = \left( \sum_{i=1}^2 D_i \exp[\lambda_i Z] - \frac{E_6}{E_5} \right) \exp[i\omega t_T] \quad (42.A)$$

Symbolverzeichnis

|                |                                                                           |                           |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| a              | Spezifische Austauschfläche,<br>bezogen auf Volumen der fluiden<br>Phasen | $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ |
| a'             | Spezifische Austauschfläche,<br>bezogen auf Kolonnenvolumen               | $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ |
| A              | Austauschfläche                                                           | $\text{cm}^2$             |
| Bo             | Bodensteinzahl, $Bo = \frac{u \cdot L}{D_a}$                              |                           |
| c              | Konzentration                                                             | $\text{Mol}/\text{cm}^3$  |
| c*             | Gleichgewichtskonzentration<br>in der Flüssigphase                        | $\text{Mol}/\text{cm}^3$  |
| C              | Dimensionslose Konzentration                                              |                           |
| d              | Blasendurchmesser                                                         | cm                        |
| $\bar{d}_B$    | Mittlerer Blasendurchmesser<br>nach Sauter                                | cm                        |
| d <sub>p</sub> | Füllkörperabmessung                                                       | cm                        |
| d <sub>t</sub> | Kolonnendurchmesser                                                       | cm                        |
| d <sub>h</sub> | Hydraulischer Durchmesser                                                 | cm                        |
| D <sub>a</sub> | Axialer Mischkoeffizient                                                  | $\text{cm}^2/\text{sec}$  |
| D              | Diffusionskoeffizient                                                     | $\text{cm}^2/\text{sec}$  |
| f(iω)          | Spektralfunktion                                                          |                           |
| F(s)           | Übertragungsfunktion                                                      |                           |
| F'(s)          | Erste Ableitung von F(s)                                                  |                           |
| F(iω)          | Komplexer Frequenzgang des Über-<br>tragungssystem                        |                           |
| Fo             | Fourier-Zahl, $Fo = Dt/z^2$                                               |                           |
| g              | Erdbeschleunigung                                                         | $\text{cm}/\text{sec}^2$  |

|                 |                                                                                                                |                                                            |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $g(t)$          | Verteilungsfunktion                                                                                            |                                                            |
| H               | Schütthöhe, Kolonnenhöhe                                                                                       | cm                                                         |
| He              | Henry-Koeffizient, $\frac{\text{mg CO}_2}{1 \text{ H}_2\text{O}} \Big/ \frac{\text{mg CO}_2}{N1_{\text{Gas}}}$ |                                                            |
| Ha              | Hatta-Zahl, $Ha = \frac{\sqrt{\frac{n}{n+1} k_n c^{*(n-1)} D}}{k}$                                             |                                                            |
| Hl              | Apparatekenngroße, $Hl = \epsilon V/A\delta$                                                                   |                                                            |
| H.T.U.          | Höhe einer Übertragungseinheit                                                                                 | cm                                                         |
| Im              | Imaginärteil                                                                                                   |                                                            |
| j               | Stoffstromdichte                                                                                               | $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$               |
| k               | Austauschkoeffizient                                                                                           | cm/sec                                                     |
| k.a             | Volumetrischer Austausch-<br>koeffizient                                                                       | $\text{sec}^{-1}$                                          |
| $k_n$           | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante                                                                             | $\frac{\text{cm}^{3(n-1)}}{(\text{Mol}^{n-1} \text{sec})}$ |
| k'              | Volumetrischer Filmkoeffizient                                                                                 | $\text{sec}^{-1}$                                          |
| $\underline{K}$ | Parametervektor                                                                                                |                                                            |
| K'              | Volumetrischer Gesamtaustausch-<br>koeffizient                                                                 | $\text{sec}^{-1}$                                          |
| $l(t)$          | Einheitssprung                                                                                                 |                                                            |
| L               | Meßstrecke                                                                                                     | cm                                                         |
| $M_t^n$         | n-tes Moment                                                                                                   |                                                            |
| n               | Reaktionsordnung                                                                                               |                                                            |
| N               | Stoffübergangszahl, $N_{F/G} = \frac{k_F \cdot a \cdot L \cdot \epsilon}{u_{F/G} \cdot \epsilon_{F/G}}$        |                                                            |
| $O_v$           | Spezifische Füllkörperoberfläche,<br>$O_v = \epsilon_G/(1-\epsilon)d_h$                                        |                                                            |
| p               | Partialdruck                                                                                                   | atm                                                        |
| P               | Dimensionsloser Druck                                                                                          |                                                            |
| $\dot{Q}$       | Durchsatz                                                                                                      | $\text{cm}^3/\text{sec}$                                   |

|                |                                                    |                      |
|----------------|----------------------------------------------------|----------------------|
| r              | Bruttoumsatzgeschwindigkeit                        | cm <sup>3</sup> /sec |
| r(c)           | Reaktionsgeschwindigkeit                           | cm <sup>3</sup> /sec |
| R              | Gaskonstante                                       | 1.atm/(Mol.Grd)      |
| Re             | Realteil                                           |                      |
| Re             | Reynold-Zahl, $Re = \frac{u}{0_v(1-\varepsilon)v}$ |                      |
| s              | Standardfehler                                     |                      |
| s              | Laplace-Variable                                   |                      |
| Sc             | Schmidt-Zahl, $Sc = v/D$                           |                      |
| Sh             | Sherwood-Zahl, $Sh = k \cdot z/D$                  |                      |
| t              | Zeit                                               | sec                  |
| t <sub>T</sub> | Totzeit                                            | sec                  |
| t              | Temperatur                                         | °C                   |
| T              | Dimensionslose Zeit                                |                      |
| T              | Temperatur                                         | °K                   |
| T              | Impulsbreite                                       | sec                  |
| u              | Effektive Strömungsgeschwindigkeit                 | cm/sec               |
| u(t)           | Übergangsfunktion                                  |                      |
| V              | Volumen                                            | cm <sup>3</sup>      |
| V <sub>g</sub> | Sättigungsgrad                                     |                      |
| x              | Molenbruch                                         |                      |
| x(t)           | Befragungssignal, Eingangssignal                   |                      |
| y(t)           | Antwortsignal, Ausgangssignal                      |                      |
| z              | Axiale Ortskoordinate                              | cm                   |
| Z              | Dimensionslose, axiale Ortskoordinate              |                      |

|                  |                                           |                            |
|------------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| $\alpha$         | Signifikanzzahl                           |                            |
| $\beta$          | Beschleunigungsfaktor                     |                            |
| $\delta$         | Filmdicke                                 | cm                         |
| $\delta(t)$      | Einheitsimpuls                            |                            |
| $\epsilon$       | Relatives Zwischenraumvolumen             |                            |
| $\epsilon(t, K)$ | Abweichung zwischen Experiment und Modell |                            |
| $v$              | Kinematische Zähigkeit                    | cm <sup>2</sup> /sec       |
| $\rho_M$         | Dichte von Masse, Energie und Impuls      | Menge/cm <sup>3</sup>      |
| $\sigma^2$       | Zweites Moment                            |                            |
| $\sigma$         | Oberflächenspannung                       | dyn/cm                     |
| $\tau$           | Mittlere Verweilzeit                      | sec                        |
| $\phi(c)$        | Allgemeiner Stoffaustauschterm            | Mol/(cm <sup>3</sup> sec)  |
| $\phi_V$         | Stoffstrom                                | Mole/(cm <sup>3</sup> sec) |
| $\phi'$          | Absorptionsgeschwindigkeit                | Mole/sec                   |
| $\omega$         | Frequenz                                  | sec <sup>-1</sup>          |

### Indices

|     |                                |
|-----|--------------------------------|
| ber | berechnet                      |
| exp | experimentell                  |
| F   | Flüssigphase                   |
| G   | Gasphase                       |
| M   | Momente                        |
| n   | normiert                       |
| P   | Parseval                       |
| W   | Wasser                         |
| o   | Bezogen auf freien Querschnitt |

Literaturverzeichnis

- [ 1] Bub, G.: Studien- und Diplomarbeit, TH Darmstadt 1964
- [ 2] Böxkes, W.: Studien- und Diplomarbeit, TH Darmstadt 1964, FAU Erlangen 1966
- [ 3] Chang, C.: Studien- und Diplomarbeit, TH Darmstadt 1965
- [ 4] Frederking, R.: Studienarbeit, FAU Erlangen 1968
- [ 5] Heilmann, W.: Dissertation, FAU Erlangen 1969
- [ 6] Bischoff, K.B.: Dissertation, Chicago 1961
- [ 7] Butt, J.: A.I.Ch.E.J. 8 (1962) 553
- [ 8] Guillemin, E.A.: Theory of Linear Physical Systems, J. Wiley 1963, N.Y.
- [ 9] Danckwerts, P.V.: Chem.Eng.Sci. 2 (1953) 1
- [10] Bischoff, K.B.: Ind.Eng.Chem. 58 (1966) 18
- [11] Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.: Transport Phenomena, J. Wiley 1965, N.Y.
- [12] Reith, T.: Dissertation, Delft 1968
- [13] Schügerl, K.; Diboun, M.: Chem.Techn. 19 (1967) 403
- [14] Østergaard, K.: Dissertation, Lyngby 1968
- [15] Kunugita, E.; Otake, T.; Jamanishi, T.: Kogaku Kagaku 26 (1962) 800
- [16] Carleton, A.J.; Flain, R.J.; Rennie, J.; Valentin, F.H.H.: Chem.Eng.Sci. 22 (1967) 1839
- [17] Schlitt, H.: Stochastische Vorgänge in linearen und nichtlinearen Regelkreisen, Vlg. Vieweg 1968, Braunschweig
- [18] Bähr, W.: Dissertation, FAU Erlangen 1973
- [19] Aris, R.: Chem.Eng.Sci. 2 (1969) 266
- [20] Kälbel, H.; Langemann, H.; Platz, J.: Dechema-Monographien 41 (1962) 225

- [21] Levenspiel, O.; Bischoff, K.B.: Advances in Chemical Engineering 4 (1963) 95
- [22] Pethö, A.: Chem.Eng.Sci. 23 (1968) 807
- [23] Van der Laan; Chem.Eng.Sci. 7 (1958) 187
- [24] Edwards, M.F.; Richardson, J.F.: Chem.Eng.Sci. 23 (1968) 109
- [25] Levenspiel, O.; Sater, V.E.: Ind.Eng.Chem. (Fund.) 5 (1966) 81
- [26] Gomezplata, A.; Brown, R.W.: A.I.Ch.E.J. 14 (1968) 667
- [27] Østergaard, K.; Michelsen, M.L.: Can.J.Chem.Eng. 47 (1969) 107
- [28] Clements jr., W.C.: Chem.Eng.Sci. 24 (1969) 957
- [29] Hays, J.R.; Clements jr., W.C.: A.I.Ch.E.J. 13 (1967) 374
- [30] Levenspiel, O.; Smith, W.K.: Chem.Eng.Sci. 6 (1957) 227
- [31] Hoffmann, U.; Hofmann, H.: Einführung in die Optimierung, Vlg. Chemie 1971
- [32] Clements jr., W.C.: Private Mitteilung, University of Alabama 1970
- [33] Beek, W.J.: Stafoverdracht met en zonder chemische reactie, Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen, Delft 1969
- [34] Anderssen, A.S.; White, E.T.: Chem.Eng.Sci. 25 (1970) 1015
- [35] Astarita, G.: Mass transfer with chemical reaction, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967
- [36] Hopkins, M.J.; Sheppard, A.J.; Eisenklam, P.: Chem.Eng.Sci. 24 (1969) 1131
- [37] Williams, J.A.; Adler, R.J.; Zolner III, W.J.: Ind.Eng.Chem. (Fund.) 2 (1970) 193
- [38] Anderssen, A.S.; White, E.T.: Chem.Eng.Sci. 26 (1971) 1203
- [39] Gunn, D.J.: Chem.Eng.Sci. 25 (1970) 53
- [40] Gray, R.I.; Prados, W.: A.I.Ch.E.J. 2 (1963) 211
- [41] Clements jr., W.C.; Schnelle, K.B.: Ind.Eng.Chem. (Proc.) 2 (1963) 94

- [42] Law, V.J.; Bailey, R.V.: Chem.Eng.Sci. 18 (1963) 189
- [43] Pollock, G.G.; Johnson, A.J.: Can.J.Chem.Eng. 47 (1969) 565
- [44] Hougen, J.O.; Walsh, R.A.: Chem.Eng.Progr. 57, 3 (1961) 69
- [45] Schlitt, H.: Systemtheorie für regellose Vorgänge, Springer 1960
- [46] Unbehauen, R.: Systemtheorie, Oldenbourg-Verlag 1969
- [47] Danckwerts, P.V.: Gas-Liquid-Reactions, McGraw-Hill, London 1970
- [48] Danckwerts, P.V.: Trans.Instn.Chem.Engrs. 32 (1954) S49
- [49] Jeffreson, C.P.: Chem.Eng.Sci. 25 (1970) 1319
- [50] Lees, S.; Dougherty, R.C.: Transactions of the ASME (Journal of Basic Engineering) 89 (1967) 445
- [51] Doninger, J.E.; Stevens, W.F.: A.I.Ch.E.J. 14 (1968) 591
- [52] Dreifke, G.E.: Dissertation, Washington University, Saint Louis 1961
- [53] Levenspiel, O.; Bischoff, K.B.: Ind.Eng.Chem. 51 (1959) 1431
- [54] Miyauchi, T.; Vermeulen, Th.: Ind.Eng.Chem. (Fund.) 2 (1963) 113
- [55] Michelsen, M.L.; Østergaard, K.: Chem.Eng.Sci. 25 (1970) 583
- [56] Bischoff, K.B.: Can.J.Chem.Eng. 41 (1963) 129
- [57] Mixon, F.O.; Whitacker, D.R.; Orcutt, J.C.: A.I.Ch.E.J. 13 (1967) 21
- [58] Doetsch, G.: Anleitung zum prakt. Gebrauch der Laplace-Transformation, Oldenbourg-Verlag München 1967
- [59] Sleicher Jr., C.A.: A.I.Ch.E.J. 5 (1959) 145
- [60] Rosehart, R.G.; Rhodes, E.; Ray, W.H.: Mass transfer with chemical reaction in a gas-liquid cocurrent flow reactor, private Mitteilung
- [61] Vertuzaev, E.D.: Intern.Chem.Eng. 5 (1965) 402
- [62] Li, N.N.; Ziegler, E.N.: Ind.Eng.Chem. 59 (1967) 30
- [63] Danckwerts, P.V.; Gillham, A.J.: Trans.Instn.Chem.Engrs. 44 (1966) T42

- [64] Brittan, I.M.; Woodburn, E.T.: A.I.Ch.E.J. 12 (1966) 541
- [65] Watson, J.S.; Cochran jr., H.D.: Ind.Eng.Chem. (Des. Develop.) 10 (1971) 83
- [66] Bezdenezhnykh, A.A.; Taranov, V.I.; Orlov, A.P.: Theoretical Foundations of Chemical Engineering 5 (1971) 148
- [67] Michelsen, M.L.; Østergaard, K.: The Chemical Engineering Journal 1 (1970) 37
- [68] Midoux, N.; Charpentier, J.C.: The Chemical Engineering Journal 1 (1970) 163
- [69] Mashelkar, R.A.: Britisch Chem.Eng. 15 (1970) 1297
- [70] Porter, K.E.: Trans.Instn.Chem.Engrs. 46 (1968) T69
- [71] Diboun, M.; Schügerl, K.: Chem.Eng.Sci. 22 (1967) 147
- [72] Schmalzer, D.K.; Hoelscher, H.E.: A.I.Ch.E.J. 17 (1971) 104
- [73] Schmalzer, D.K.; Hoelscher, H.E.: A.I.Ch.E.J. 17 (1971) 241
- [74] Nijsing, R.O.A.T.; Hendriksz, R.H.; Kramers, H.: Chem.Eng.Sci. 10 (1950) 88
- [75] Böxkes, W.; Emig, G.: Chemie-Ing.-Techn. 41 (1969) 1273
- [76] Miura, Y.; Hirota, S.; Nakajima, M.: Kogaku Kagaku 2 (1964) 73
- [77] Vidwans, A.D.; Sharma, M.M.: Chem.Eng.Sci. 22 (1967) 673
- [78] Porter, K.E.; King, M.B.; Varshney, K.C.: Trans.Instn. Chem.Engrs. 44 (1966) T274
- [79] Whitman, W.G.: Chem. and Met.Eng. 29 (1923) 147
- [80] Higbie, R.: Trans.Am.Inst.Chem.Engrs. 35 (1935) 365
- [81] Danckwerts, P.V.: Ind.Eng.Chem. 43 (1951) 1460
- [82] Colburn, A.P.: Ind.Eng.Chem. 33 (1941) 459
- [83] Calderbank, P.H.; Moo-Young, M.B.: Chem.Eng.Sci. 16 (1961) 39
- [84] Zuiderweg, F.J.; Harmens, A.: Chem.Eng.Sci. 2 (1958) 89
- [85] Bakker, C.A.P.; van Buytenen, P.M.; Beek, W.J.: Chem.Eng.Sci. 21 (1966) 1039

- [ 86] Jagota, K.: Can.J.Chem.Eng. 50 (1972) 304
- [ 87] Burnett, J.C.; Himmelblau, D.M.: A.I.Ch.E.J. 16 (1970) 185
- [ 88] Harvey, E.A.; Smith, W.: Chem.Eng.Sci. 10 (1959) 274
- [ 89] Lamourelle, A.P.; Sandall, O.C.: Chem.Eng.Sci. 27 (1972) 1035
- [ 90] Beek, W.J.: Stofoverdracht daar beweeglijke Grenzvlakken, Habilitationsschrift 1962, Delft
- [ 91] Hoffmann, U.; Frederking, R.: Programmbibliothek des Instituts für Technische Chemie I der FAU Erlangen
- [ 92] Chung, S.F.; Wen, C.Y.: A.I.Ch.E.J. 14 (1968) 857
- [ 93] Kölbel, H.; Beinhauer, R.; Langemann, H.: Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) 697
- [ 94] Eissa, Sh.H.; El-Halwagi, M.; Saleh, A.: Ind.Eng.Chem. (Des.Develop.) 10 (1971) 31
- [ 95] Barthels, H.: Chemie-Ing.-Techn. 40 (1968) 530
- [ 96] Lockhart, R.W.; Martinelli, R.C.: Chem.Engng.Progress 45 (1949) 39
- [ 97] Grassmann, P.; Kaufmann, W.D.; Fuchs, H.: Wärme- und Stoffübertragung 4 (1971) 69
- [ 98] Pebalk, V.L.; Pekovich, L.; D'yakova, M.I.: Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii Vol 3, No. 2 (1969) 259-267 (UDC 66.063.8)
- [ 99] Shulman, H.L.; Molstadt, M.C.: Ind.Eng.Chem. 42 (1950) 1058
- [100] Mehta, V.D.; Sharma, M.M.: Chem.Eng.Sci. 26 (1971) 461
- [101] Sallaly, M.; Reynier, J.P.: Chem.Eng.Sci. 25 (1970) 1709
- [102] Chung, B.T.F.; Fan, L.T.; Hwang, C.L.: Can.J.Chem.Eng. 49 (1971) 340
- [103] Grange, A.; Reynier, J.P.; Defives, D.; Raimbault, C.: Chem.Eng.Sci. 26 (1971) 339
- [104] Ruckenstein, E.: The Chemical Engineering Journal 2 (1971) 1
- [105] Zieminski, St.A.; Whittemore, C.: Chem.Eng.Sci. 26 (1971) 509
- [106] Sideman, S.; Hortacsu, O.; Fulton, J.W.: Ind.Eng.Chem. 58 (1966) 32

- [107] Bökkes, W.: Programm FOURIER-DIRECT im Institut für Technische Chemie I der FAU Erlangen deponiert
- [108] Mashelkar, R.A.; Sharma, M.M.: Trans.Instn.Chem.Engrs. 48 (1970) T162
- [109] Linek, V.: Chem.Eng.Sci. 27 (1972) 627
- [110] Burnett jr., J.C.; Himmelblau, D.M.: A.I.Ch.E.J. 16 (1970) 185
- [111] Kishinevskii, M.Kh.; Kornienko, T.S.; Popa, T.M.: Theoretical foundations of chemical Engineering 4, 5 (1970) 643
- [112] Calderbank, P.H.: Trans.Instn.Chem.Engrs. 36 (1958) 443
- [113] Kawecki, W.; Reith, T.; van Heuven, J.W.; Beek, W.J.: Chem.Eng.Sci. 22 (1967) 1519
- [114] Fernandes, J.B.; Sharma, M.M.: Chem.Eng.Sci. 22 (1967) 1267
- [115] De Santiago, M.; Trambouze, P.: Chem.Eng.Sci. 26 (1971) 1803
- [116] Linek, V.; Mayrhoferova, J.: Chem.Eng.Sci. 24 (1969) 481
- [117] Voyer, R.D.; Miller, A.I.: Can.J.Chem.Engng. 46 (1968) 335
- [118] Hooke, R.; Jeeves, T.A.: J.Assoc. Computing Machinery 8 (1961) 212
- [119] Pollock, G.G.; Johnson, A.I.: Can.J.Chem.Engng. 47 (1969) 469
- [120] Pollock, G.G.; Johnson, A.I.: Can.J.Chem.Engng. 48 (1970) 711
- [121] Pang, K.H.; Johnson, A.I.: Can.J.Chem.Engng. 49 (1971) 837
- [122] Shinnar, R.; Naor, P.; Katz, S.: Chem.Eng.Sci. 27 (1972) 1627
- [123] Henrici, P.: Elements of numerical analysis, John Wiley, Inc.N.Y. 1965, Seite 198
- [124] Müller, D.E.: MTAC 10 (1956) 208
- [125] Paule, C.: DRZ Darmstadt, Programm-Name NULL vom 9.6.1969
- [126] Hikita, H.; Asai, S.: Kagaku Kogaku (engl.) 2 (1964) 77
- [127] Linek, V.: Chem.Eng.Sci. 21 (1966) 777

- [128] Böxkes, W.: Programm FOURIER-MARQUARDT im Institut für Technische Chemie I der FAU Erlangen deponiert
- [129] Böxkes, W.: Programm zum Plotten von VWZ-Verteilungskurven im Institut für Technische Chemie I der FAU Erlangen deponiert
- [130] Srivastava, R.D.; Mc Millan, A.F.; Harris, I.J.: Can.J.Chem.Eng. 46 (1968) 181
- [131] de Waal, K.J.A.; Okeson, J.C.: Chem.Eng.Sci. 21 (1966) 559
- [132] Yagi, S.; Inoue, H.: Chem.Eng.Sci. 17 (1962) 411
- [133] Barron, C.H.; O'Hern, H.A.: Chem.Eng.Sci. 21 (1966) 397
- [134] Wesselingh, J.A.; van't Hoog, A.C.: Trans.Instn.Chem. Engrs. 48 (1970) T69
- [135] Linek, V.; Mayrhoferova, J.: Chem.Eng.Sci. 25 (1970) 787
- [136] Onda, K.; Takeuchi, H.; Maeda, Y.: Chem.Eng.Sci. 27 (1972) 449
- [137] linek, V.: Chem.Eng.Sci. 26 (1971) 491
- [138] Böxkes, W.: Programm zur Anpassung der Verteilungsfunktion im Institut für Technische Chemie I der FAU Erlangen deponiert
- [139] Böxkes, W.: Programm TPS im Institut für Technische Chemie I der FAU Erlangen deponiert
- [140] Tadaki, T.; Maeda, S.: Kagaku Kogaku (engl.) 2 (1964) 195
- [141] Schügerl, K.: Verweilzeitverteilungen in Strömungssystemen: Fortschr.-Ber. VDI-Z., Reihe 7, Nr. 8 (1968)
- [142] Machej, K.: Int.Chem.Eng. 12 (1972) 110
- [143] Marquardt, D.W.: IBM Share Library Nr. 3094 (1964)
- [144] Bronstein, I.N.; Semendjajew, K.A.: Taschenbuch der Mathematik, Vlg. Harri Deutsch, Zürich 1967, Seite 116
- [145] Hartland, S.; Mecklenburgh, J.C.: Chem.Eng.Sci. 23 (1968) 186
- [146] Klinkenberg, A.: Chem.Eng.Sci. 23 (1968) 92
- [147] Clements jr., W.C.; Blalock, K.E.: Chem.Eng.Sci. 27 (1972) im Druck
- [148] Köppner, M.: Unterprogramm RUNGE-KUTTA-MERSON im Institut für Technische Chemie I der FAU Erlangen deponiert

- [149] Sakata, N.; Prados, J.W.: A.I.Ch.E.J. 18 (1972) 572
- [150] Kappler, F.-R.: Optimierprogramm Linear, Programm-  
bibliothek des Instituts für Technische Chemie I der  
FAU Erlangen
- [151] Mc Ginnis jr., P.H.: Chem.Eng.Progr.Symp., Ser.: Vol. 61,  
No. 55 (1965) 2
- [152] Jander, G.; Jahr, K.F.; Knoll, H.: Maßanalyse  
Vlg. W. de Gruyter, Sammlung Göschel, Bd. 221/221a  
(1963), Seite 92
- [153] D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker,  
Vlg. Springer 1967, Seite 181
- [154] Sharma, M.M.; Danckwerts, P.V.: British Chem.Eng. 15  
(1970) 522
- [155] Johnson, J.L.; Fan, L.-T.; Wu, Y.-S.: Ind.Eng.Chem.  
(Process Des. Develop.) 10 (1971) 425
- [156] Clements jr., W.C.: Ind.Eng.Chem. (Process Des. Develop.)  
11 (1972) 461
- [157] Chen, Bik-Hwa: Can.J.Chem.Eng. 50 (1972) 436
- [158] Yoshida, F.; Akita, K.: A.I.Ch.E.J. 11 (1965) 9
- [159] Fan, L.-T.; Ahn, Y.-K.: Chem.Eng.Prog. (Process Systems  
Eng.) 59 (1963) 91
- [160] Pell, T.M.; Aris, R.: Ind.Eng.Chem. (Fund.) 8 (1969)  
339
- [161] Berryman, J.E.; Himmelblau, D.E.: Ind.Eng.Chem.  
(Process Des. Develop.) 10 (1971) 441
- [162] King, R.P.: Chem.Eng.Sci. 23 (1968) 1035  
dto. 26 (1971) 729
- [163] Deckwer, W.; Graesser, U.; Langemann, H.; Serpemen, Y.:  
Chem.Eng.Sci.: im Druck
- [164] Vaulavek, V.: Chem.Eng.Sci. 22 (1967) 1209

Herrn Prof. Dr. H. Hofmann danke ich für seine vielseitige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin Frau Deschermeyer, Herrn Widlok und Herrn Gerhard für die gewissenhaft durchgeführten Messungen. Frau Bernsdorf und Frau Barth danke ich für die Unterstützung bei der Anfertigung der Zeichnungen und Herrn Schneider und Herrn Scheler für ihre Mitarbeit beim Aufbau der Apparatur.

Schließlich danke ich den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg, insbesondere Herrn Krausenberger, für ihre Ratschläge und Unterstützung bei den umfangreichen Rechenarbeiten.

## Lebenslauf

7.3.1938 geb. in Wickrath/Niers  
Vater: Willy Böxkes, Kaufmann  
Mutter: Irmgard geb. Dreißigacker

1945 - 1949 Volksschule Wickrath/Niers

1949 - 1958 Stift. Hum. Gymnasium,  
Mönchengladbach

26.2.1958 Reifeprüfung

16.4.1958 - 31.3.1959 Bundeswehr

8.1.1959 - 23.3.1959 Heeresoffizierschule II in Hamburg

5.5.1959 - 31.3.1960 Wickrather Lederfabrik als Praktikant

1960 - 1966 Chemie-Studium  
Technische Hochschule Darmstadt

21.2.1966 Diplom-Hauptprüfung  
(Hauptfach: Chemische Technologie)

1.3.1966 - 31.10.1967 Verwalter einer Assistentenstelle  
am Institut für Technische Chemie I  
der Universität Erlangen-Nürnberg

1.11.1967 - 31.10.1970 Wissenschaftlicher Assistent am  
Institut für Technische Chemie I  
der Universität Erlangen-Nürnberg

seit 1.11.1970 Oberassistent am Institut für  
Technische Chemie I der Universität  
Erlangen-Nürnberg



## **Offsetdruck-Fotodruck**

**J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990**